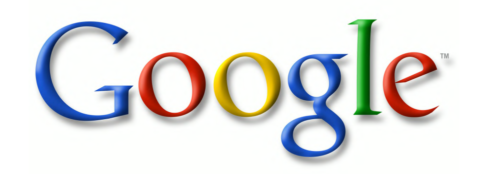
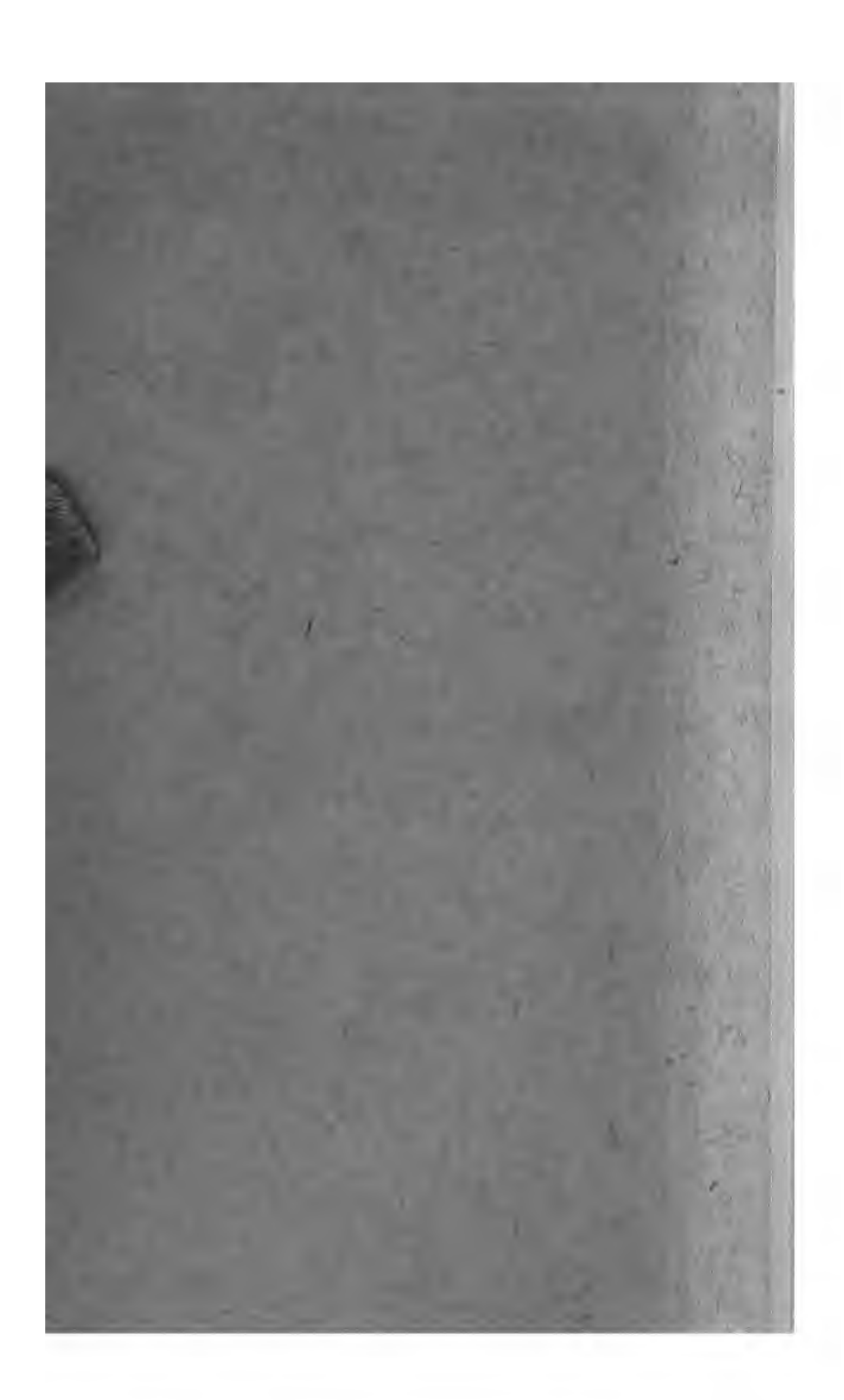




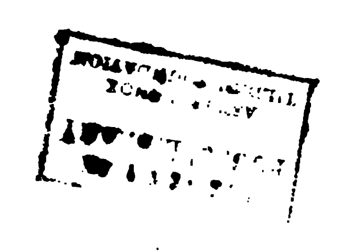


Journal

PKA







JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

JAHRGANG 1844.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

ZWEI UND DREISSIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BESCHERER, FISCHER, HEERLEIN, C. HOFFMANN,
POEPPIG, SCHWEIZER, WERTHER, WÖHLER.

LEIPZIG 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt des zwei und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber die Spannkräfte des Wasserdampfes für die Temperaturen zwischen — 6,6° und + 104,6° C.

Von

Magnus.

(Aus den Bericht. der Berl. Acad.)

In der Absicht, die Spannkraft der Wasserdämpfe für die Bestimmung ihres Ausdehnungscoëfficienten zu benutzen, überzeugte sich der Verfasser, dass keine von den über diesen Gegenstand vorhandenen Arbeiten hierfür zu gebrauchen sei, weil keine derselben die Original-Beobachtungen, sondern nur die durch Interpolation für die ganzen Grade gefundenen Spannkräfte enthält. Deshalb ist schon Herr Biot genöthigt gewesen, die Beobachtungen der in seinem *Traité de Physique*, *Tom. I.* mitgetheilten Tabelle, die in sehr viele Lehrbücher der Physik übergegangen ist, auf Angaben zu gründen, welche selbst schon das Resultat einer Rechnung, aber nach einer ganz anderen Formel sind, und die von Dalton theils aus directen Messungen der Spannkräfte in einer Barometerröhre, theils aus Beobachtungen der Temperatur des unter der Luftpumpe bei verschiedenem Drucke kochenden Wassers hergeleitet sind. Da die berechneten Zahlen, je nach der Formel, welche für ihre Berechnung angewandt worden, verschieden ausfallen müssen, und man ihre Genauigkeit nicht zu beurtheilen vermag, weil man nicht weiss, wie weit sie von den Original-Beobachtungen entfernt sind, so schienen neue Versuche unerlässlich, um so mehr, als die vorhandenen keinesweges mit einander übereinstimmen und die angewandten Methoden noch immer Manches zu wünschen übrig lassen.

Der Apparat, dessen sich der Verfasser für diese Versuche bediente, unterscheidet sich dadurch wesentlich von den bisher benutzten, dass die Spannkraft durch eine Quecksilbersäule gemessen wird, die ganz entfernt ist von dem Raum, in welchem die Dämpfe sich befinden. Hierdurch kann diese in ihrer ganzen Länge eine und dieselbe Temperatur erhalten, und ausserdem können die Dämpfe bei allen Temperaturen nahe dasselbe Volumen einnehmen, wodurch es möglich ist, sie einer constanten Tempera-

tur auszusetzen. Der Apparat besteht aus einer U förmig gebogenen Röhre, deren Schenkel etwa 4 Zoll lang sind. Der eine geschlossene ist in seinem oberen Theile zu einer Kugel ausgeblasen und mit Quecksilber gefüllt, das in ihm ausgekocht wird und durch das man einige Tropfen anhaltend gekochtes Wasser noch heiss hinaufsteigen lässt. Der andere offene Schenkel steht durch eine lange enge Röhre mit einer Luftpumpe in Verbindung. Sobald in diesem die Luft so weit verdünnt wird, dass ihre Spannkraft gleich der der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur ist, so sinkt das Quecksilber in dem geschlossenen und steigt in dem offenen Schenkel, bis es in beiden gleich hoch steht. Die Spannkraft der Luft wird alsdann schon durch das mit der Luftpumpe verbundene Barometer angezeigt; um dieselbe jedoch genauer messen zu können, ist noch ein besonderer Druckmesser angebracht, bestehend aus einer U förmigen Röhre, deren Schenkel etwa 3 Fuss lang sind und die zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist. Der eine derselben steht mit der verdünnten Luft in Verbindung, während der andere offen, oder mit einem nicht vollkommen schliessenden Kork bedeckt ist. Neben dem Druckmesser ist ein Barometer befestigt, und beide sind, um ihre Temperatur so constant als möglich zu erhalten, mit einem Glaskasten umgeben und werden mittelst eines Kathetometers abgelesen.

Zur Bestimmung der Temperatur wurde ein Luft-Thermometer angewandt, nicht sowohl weil es eine grössere Empfindlichkeit als ein Quecksilberthermometer besitzt, sondern besonders deshalb, weil es ein beliebig grosses Luftvolumen anzuwenden gestattet, so dass man im Stande ist, die Röhre, in der sich die Dämpfe erzeugen, fast ganz mit dieser thermometrischen Substanz zu umgeben. Das Luftthermometer war eben so construirt als das, welches der Verfasser bei seinen Untersuchungen „Ueber die Ausdehnung der Gase und die Ausdehnung der Luft in höheren Temperaturen" benutzt hat. Nur die Röhre, welche die Luft enthielt, war von grösserem Inhalt und von solcher Form, dass sie die Dämpfe fast von allen Seiten umgab.

Wenn das Thermometer und die Dämpfe genau dieselbe Temperatur haben sollen, so ist es nothwendig, dass beide nicht nur einer und derselben Temperatur ausgesetzt werden, sondern dass diese auch für einige Zeit constant bleibt, weil man sonst nicht

sicher ist, dass beide, die Dämpfe und das Thermometer, im Augenblick der Beobachtung dieselbe Temperatur haben, in dem Falle nämlich, dass beide sich nicht gleich schnell erwärmen oder abkühlen. Deshalb wandte der Verfasser zur Hervorbringung solcher constanten Temperatur denselben Apparat an, dessen er sich bei seiner „Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers in höheren Temperaturen" bedient hatte und der aus einem Kasten von Eisenblech besteht, welcher von drei anderen Kästen von ganz ähnlicher Beschaffenheit so umgeben ist, dass zwischen je zwei Kästen eine Luftschicht von $\frac{5}{8}$ Zoll, sowohl oben, als unten, als auf jeder Seite ist. Die Kästen hängen in einander, um jeden metallischen Zusammenhang in den unteren Theilen zu vermeiden, und der äusserste wird durch Argand'sche Spirituslampen erwärmt. Herr Regnault hat die Brauchbarkeit dieser Vorrichtung verdächtigt (*Annales de Chim. et de Phys. Sér. III. Tom. VI. p.* 370), weshalb es der Verfasser für nöthig hielt, dieselbe durch besondere für diesen Zweck angestellte Versuche von Neuem zu prüfen, wobei sie sich aber vollkommen bewährte. Nur einen grossen Uebelstand bietet sie dar, den nämlich, dass stets mehrere Stunden erforderlich sind, bis die Temperatur in dem innersten Kasten constant wird, wodurch die Versuche einen ausserordentlichen Aufwand an Zeit erfordern.

Um beobachten zu können, wann das Quecksilber in den beiden Schenkeln der U förmigen Röhre, in der die Dämpfe erzeugt wurden, gleich hoch stehe, wurde der Erwärmungs-Apparat mit zwei Röhren von $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser versehen, die durch alle vier Kästen hindurchgehend an beiden Enden durch Glasscheiben verschlossen sind, so dass man mit dem Fernrohr des Kathetometers hindurch sehen kann.

Die Berechnung der Spannkraft des Dampfes aus dieser Art der Beobachtung bedarf keiner Erwähnung. Die Temperaturen wurden aus den Angaben des Luftthermometers nach der Formel berechnet, welche der Verfasser in seiner Abhandlung über die Ausdehnung der Luft in höheren Temperaturen gegeben hat, und sind auf die absolute Ausdehnung der Luft bezogen. Für die Temperatur von 100° C. ist der Kochpunct des Wassers unter dem Druck von 760 Millim. genommen.

Ein besonderer Vorzug dieses Apparates besteht darin, dass er nicht nur anwendbar ist für Messung der Spannkräfte, die geringer

sind als der Druck der Atmosphäre, sondern auch für solche, die höher sind. Es muss hierfür die Luftpumpe nur so eingerichtet sein, dass man mit ihr nicht nur die Luft verdünnen, sondern auch verdichten kann, was die mit dem sogenannten Grassmann'schen Hahn construirten Pumpen sehr leicht gestatten. Mit dem erwähnten Druckmesser würde man freilich nur bis zu einer Spannkraft von etwas mehr als zwei Atmosphären beobachten können. Wollte man noch höhere Spannkräfte messen, so müsste man das Manometer gegen ein solches vertauschen, bei welchem der Druck durch die Veränderung des Volumens einer Luftmasse bestimmt wird. Dann aber würde, nach der Ansicht des Verfassers, diese Vorrichtung der vorzuziehen sein, welche von den französischen Academikern angewandt worden, um die Spannkräfte bei höheren Temperaturen zu messen. Denn diese letztere kann deshalb keine sehr genauen Resultate geliefert haben, weil in derselben die Quecksilberfläche, auf welche der Druck zunächst ausgeübt wird, entfernt ist von dem Dampfkessel, und die Dämpfe in der dorthin führenden Röhre sich abkühlen. Ist aber die Temperatur eines Raumes, in dem Dämpfe enthalten sind, an verschiedenen Stellen verschieden, so wird ihre Spannkraft immer nur der niedrigsten, oder wenigstens nahe der niedrigsten Temperatur entsprechen. Dennoch aber ist in der Untersuchung durch die Academiker nur die Temperatur im Kessel, also die höchste Temperatur beobachtet und zu Grunde gelegt worden.

Auf die erwähnte Weise hat der Verfasser eine Anzahl von Beobachtungen angestellt, von denen er mehr als 100 für die Temperaturen zwischen — 6,61° und + 104,68° als brauchbar mittheilt. Die gefundenen Werthe stimmen im Ganzen ziemlich mit den von Dalton erhaltenen, doch sind sie in den mittleren Temperaturen zwischen 18° und 88° C. grösser und in den höheren zwischen 88° und 100° C. niedriger als diese; eben so sind sie auch in den Temperaturen von + 18° C. abwärts durchweg niedriger, so z. B. ist das Mittel aus 7 Versuchen für die Spannkraft bei 0° nur = 4,525 Millimeter*).

Um aus den beobachteten Werthen die Spannkräfte für die

*) Da diese Spannkraft von besonderer Wichtigkeit ist, so hat sie der Verf. auch nach der älteren, namentlich der von Gay-Lussac angewandten Methode untersucht, und mit Berücksichtigung aller Vorsichtsmaassregeln sehr nahe denselben Werth erhalten.

ganzen Grade berechnen zu können, bediente sich der Verfasser einer Interpolationsformel von der Form:

$$e = a \,.\, b^{\frac{t}{\gamma + t}},$$

in welcher e die Spannkraft und t die Temperatur bedeutet, nachdem er sich überzeugt hatte, dass weder die von La Place und Biot, noch die von den französischen Academikern, noch endlich die von Egen angewandte Form, selbst wenn die Coëfficienten aus 10 ausgewählten Beobachtungen bestimmt waren, mit allen übrigen so gut übereinstimmten als die angeführte Form. Für $t = 0$ wird

$$e = a = 4{,}525 \text{ Mm.};$$

für $t = 100$ wird

$$e = 760 \text{ Mm.} = 4{,}525 \,.\, b^{\frac{100}{\gamma + 100}}.$$

Diese letzte Gleichung giebt *eine* Relation zwischen b und γ; um die andere zu erhalten, wurden 10 Beobachtungen ausgewählt, und aus diesen γ nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, wodurch man erhielt:

$$e = 4{,}525 \text{ Mm.} \,.\, 10^{\frac{7{,}4475\, t}{234{,}69 + t}},$$

wo e in Millimetern ausgedrückt ist und t die Grade der hunderttheiligen Scale bedeutet.

Bei den angeführten Versuchen hatte der Verfasser Gelegenheit, eine Erscheinung zu beobachten, welche ihm einige neue Aufschlüsse zu gewähren scheint über *die Kraft, welche zur Erzeugung von Dämpfen erforderlich ist.*

Gewöhnlich bildeten sich die Dämpfe in dem kurzen U förmig gebogenen Rohr nicht früher, als bis das Wasser sich unter einem Drucke befand, der um mehrere Zoll niedriger war als der, welcher der Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur entsprach, dann aber trat die Dampfbildung plötzlich und mit ausserordentlicher Heftigkeit ein. Diese Erscheinung hat zwar schon Watt und nach ihm Southern in ganz ähnlicher Art bei den Barometerröhren beobachtet, die sie zu ihren Versuchen benutzten, allein weder sie noch sonst Jemand hat eine Folgerung daraus gezogen.

Offenbar aber war hier die zur Entwickelung des Dampfes nöthige Kraft grösser als die Spannkraft des Dampfes bei der vor-

handenen Temperatur. Wollte man annehmen, dass in Folge der Anziehung zwischen Glas und Wasser die Dampfbildung erschwert worden sei, so ist nicht einzusehen, warum alsdann sich nicht die Theile des Wassers von einander trennten, um so mehr als dasselbe stets in solcher Quantität vorhanden war und einen so grossen Raum einnahm, dass die Anziehung des Glases sich unmöglich auf die inneren Theile desselben erstrecken konnte. Es bleibt deshalb nur übrig anzunehmen, dass die Kraft, welche zur Erzeugung des Dampfes erfordert wird, deshalb grösser sei als seine Spannkraft oder die Kraft, welche er zu seinem Bestehen nöthig hat, weil die Cohäsion der Flüssigkeit überwunden werden muss.

Dass die Cohäsion bei der Dampfbildung aufgehoben werden müsse, ist schon früher ausgesprochen worden, aber man hat diess für ganz unbedeutend erachtet und vernachlässigt. Deshalb hat auch Niemand die Folgerung daraus gezogen, dass *das* Theilchen der Flüssigkeit, das sich in Dampf verwandeln soll, stets eine höhere Temperatur haben müsse, als der Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur entspricht.

Wenn die Flüssigkeit nur verdunstet, wird es nicht möglich sein, zu beobachten, ob sie in der That eine höhere Temperatur habe als der entweichende Dampf, weil die Verdunstung nur von der Oberfläche ausgeht und der tiefere Theil der Flüssigkeit eine ganz andere Temperatur haben kann. Auch wird selbst an der Oberfläche die Flüssigkeit nicht viel wärmer sein können als der Dampf, weil da, wo sie mit Luft in Berührung ist, ihre Theile nicht mit eben so grosser Kraft zurückgehalten werden als im Inneren, wo jedes Theilchen von allen Seiten mit gleichartigen Theilchen umgeben ist. Deshalb trat auch die oben erwähnte Erscheinung niemals ein, wenn über dem Wasser sich eine Luftblase befand, selbst wenn diese noch so klein war.

Bei dem Kochen hingegen, wo die Dampfbildung vom Boden ausgeht, wird die Flüssigkeit stets wärmer sein als der sich entwickelnde Dampf. Am deutlichsten zeigt sich diess bei den kochenden Salzlösungen. Bei diesen ist die Cohäsion zwischen Wasser und Salz grösser als zwischen den Theilen des Wassers unter sich; deshalb ist auch eine höhere Temperatur erforderlich, um diese Cohäsion zu überwinden. Ausserdem muss der Dampf, so lange er noch in der Salzlösung ist, eine dieser hohen Temperatur entsprechende Spannkraft behalten, sonst würde er durch

die Anziehung des Salzes wieder tropfbar werden, was schon daraus hervorgeht, dass durch Einbringen eines Salzes, z. B. Soda, in den leeren Raum des Barometers, in dem sich Wasser befindet, die Spannkraft des Wassers sich sogleich vermindert. Um diess aber noch überzeugender darzuthun, füllte der Verfasser den geschlossenen Schenkel einer kurzen U förmig gebogenen Glasröhre mit Quecksilber und brachte über dieses etwas Wasser. Setzte er alsdann diese Röhre einer Temperatur von 100° C. aus, so bildeten sich Dämpfe und ihre Spannkraft war gleich dem Drucke der Atmosphäre; liess er darauf aber eine Auflösung von Kochsalz zu dem Wasser treten, so veränderte sich sogleich die Spannkraft der Dämpfe und zwar um mehrere Zoll Quecksilber.

Zu demselben Zwecke leitete ferner der Verfasser die Dämpfe von kochendem Wasser von 100° C. in eine Auflösung von Kochsalz, die in einem Wasserbade gleichfalls auf 100° C. erhalten wurde. Der Erfolg war, dass die Temperatur der Salzlösung bis 107° C. stieg, wiewohl der sie erwärmende Körper, nämlich die Wasserdämpfe, nicht wärmer als 100° C. waren.

Anders als mit den Salzlösungen verhält es sich mit reinem Wasser oder jeder anderen reinen kochenden Flüssigkeit. Auch bei diesen muss das Theilchen, das sich in Dampf verwandeln soll, eine so hohe Temperatur haben, dass die Spannkraft der Dämpfe nicht nur hinreicht, den Druck, sondern auch die Cohäsion zu überwinden. Die bei dieser höheren Temperatur gebildeten Dämpfe dehnen sich indess, da sie von dem vorhandenen Wasser nicht mehr angezogen werden, noch innerhalb der Flüssigkeit aus, entsprechend dem Druck, unter dem sie sich befinden. Daher wird die Temperatur von kochendem Wasser nie so hoch sein können als von einer Salzlösung. Aber dennoch hat in der That das kochende Wasser stets eine höhere Temperatur als der entweichende Dampf, wie Herr Marcet vor Kurzem gezeigt hat*).

Dass dieselbe aber gewöhnlich nur sehr wenig höher ist, beruht auf Folgendem:

Wenn eine Flüssigkeit in einem Gefässe kocht, von dessen Wänden sie stärker angezogen wird, als ihre Theile sich unter einander anziehen, so werden sich diese Theile leichter von einander als von den Wänden des Gefässes trennen. Deshalb wird

*) Dies. Journ. XXVII. S. 228.

die Flüssigkeit in solchen Gefässen keine höhere Temperatur annehmen können als die, bei welcher die Spannkraft der Dämpfe hinreicht, um den Druck und die Cohäsion der Flüssigkeit zu überwinden. Diese Temperatur ist überhaupt die höchste, welche die Flüssigkeit unter dem vorhandenen Drucke annehmen kann, und sie würde diese zeigen, wenn man sie könnte in Gefässen kochen lassen, die gleichsam aus derselben Flüssigkeit gebildet wären, oder in Gefässen, von deren Wänden sie überall stärker angezogen wird, als ihre Theile sich unter einander anziehen. Kocht dieselbe hingegen in einem Gefäss, von dessen Wänden sie mit geringerer Kraft angezogen wird als von ihren gleichartigen Theilen, so wird auch nur eine geringere Kraft dazu gehören, um sie von den Wänden als von den gleichartigen Theilen zu trennen, und es wird daher hier die Dampfbildung leichter erfolgen. Daher ist der Kochpunct um so niedriger, je geringer die Anziehung der Wände oder irgend eines anwesenden Körpers zur Flüssigkeit ist. Der Kochpunct kann folglich durch die Wände des Gefässes wohl erniedrigt, niemals aber erhöht werden, wenigstens nicht über die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit ohne Anwesenheit eines fremden Körpers kochen würde. Man sollte aber glauben, dass eine glatte metallische Oberfläche, da sie das Wasser stärker anzieht als die Theile des Wassers einander, keine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Kochpunctes herbeiführen müsse, während doch die Erfahrung das Gegentheil lehrt. Allein wenn man eine metallische Oberfläche, selbst wenn sie vollständig gereinigt ist, in Wasser taucht, so haftet dasselbe zwar im Allgemeinen, aber es finden sich stets einzelne Stellen, an denen es nicht haftet und von denen es sich zurückzieht. Ganz eben so verhält es sich mit Glas; nur wenn diess durch kochende Schwefel- oder Salpetersäure gereinigt ist, bildet das Wasser einen continuirlichen Ueberzug darauf, sonst finden sich immer einzelne Stellen, an denen es nicht haftet. Daher ist auch in so gereinigten Glasgefässen der Kochpunct, wie Herr Marcet gezeigt hat, oft um 5° C. höher als die Temperatur der entweichenden Dämpfe. Der Verfasser hat ihn zwar nicht um eben so viel, aber doch auch um mehrere Grade höher gefunden. Ausserdem hat derselbe eine Platinschale durch schmelzendes kaustisches Kali und nachher durch Schwefelsäure zu reinigen versucht, und dadurch ist es ihm gleichfalls gelungen, den Kochpunct des Wassers in derselben zu er-

höhen, aber doch nicht so bedeutend als bei dem Glase. Wahrscheinlich liegt diess daran, dass diese Platinschale schon mehrfach gebraucht und nicht frei von feinen Rissen und Schrammen war. Denn bekanntlich wird der Kochpunct am meisten durch pulverförmige Substanzen erniedrigt, so dass durch Einbringen von pulverförmigem Glas oder Metall die Temperatur des kochenden Wassers kaum von der der entweichenden Dämpfe zu unterscheiden ist.

Bedenkt man noch, dass an jedem hineinfallenden Stäubchen die Adhäsion des Wassers geringer als die Cohäsion seiner Theile ist, und dass durch die mannigfaltigsten Umstände die Adhäsion der festen Körper verändert wird, so dass, wie die neusten Entdeckungen zeigen, das Licht, die Wärme, die Elektricität, ja selbst die blosse Nähe einer anderen Substanz die Oberfläche eines Körpers so modificiren, dass die Dämpfe von Wasser und Quecksilber sich an den verschiedenen Stellen verschieden anlegen, so kann es nicht auffallend sein, dass die Gegenwart von Metall und von Glas nur in wenigen Fällen den Kochpunct der Flüssigkeit nicht erniedrigt. Je nach der verschiedenen Natur der Gefässe, worin die kochende Flüssigkeit enthalten ist, wird aber die Erniedrigung und folglich die Temperatur des Kochpunctes verschieden sein.

Es giebt kein älteres und häufiger wiederholtes physikalisches Experiment als Wasser zu kochen, aber dennoch ist der wahre Vorgang hierbei nicht hinreichend bekannt gewesen.

II.

Versuche über die Fruchtbarmachung des Bodens durch Ammoniaksalze, salpetersaure und andere stickstoffhaltige Verbindungen.

Von

F. Kuhlmann.

(*Compt. rend.* *XVII.* 13. *Nov.* 1843. *p.* 1118.)

Im Verlaufe einiger Jahre habe ich zahlreiche Versuche angestellt, um zu erfahren, bis zu welchem Puncte der Agricultur durch ammoniakalische Substanzen ein Vortheil und Nutzen verschafft werden könnte.

Meine Versuche von 1841 und 1842 haben mich von dem

grossen Einfluss dieser Salze auf die Vegetation überzeugt, und die beobachteten Thatsachen schienen mir so übereinstimmend mit den Ansichten der Chemiker, dass ich glaubte, die Veröffentlichung derselben würde für die Wissenschaft von nicht hinlänglichem Interesse sein, weil sie in der That nur die in der Abhandlung der Herren Boussingault und Payen (*Ann. de Chim. III. Sér. III. Vol.*), welche von den Düngerarten handelt, ausgesprochenen Ansichten so wie die Meinung bestätigten über den Einfluss der in der Luft nach einer von Boussingault am Schlusse seiner Abhandlung über die Absorption des Stickstoffes durch die Pflanzen (*Ann. de Chim. T. LXIX. p.* 353. 1838) mitgetheilten Behauptung verbreiteten Ammoniaksalze, eine Behauptung, hinsichtlich deren Richtigkeit in Folge der Beobachtungen von Liebig über die Existenz des Ammoniaks oder von Ammoniaksalzen in der Luft in dem Geiste der Chemiker kein Zweifel von Bedeutung übrig bleiben konnte.

So verhielt sich für mich diese Sache, als in der Sitzung vom 30. Jan. 1843 Herr Bouchardat der Academie der Wissenschaften eine Abhandlung über den Einfluss der Ammoniakverbindungen auf die Vegetation mittheilte, in der der Verfasser zu folgenden Schlussfolgerungen gelangt·

1) Die Auflösungen folgender Ammoniaksalze: des anderthalb-kohlensauren, zweifach-kohlensauren, chlorwasserstoffsauren, salpetersauren, schwefelsauren Ammoniaks, liefern den Pflanzen keinen Stickstoff, welchen sie assimiliren.

2) Wenn diese Auflösungen bis zu $\frac{1}{1000}$ von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt worden sind, so wirken sie alle wie energische Gifte.

Da diese Resultate so wenig in Uebereinstimmung sind mit den Thatsachen, welche unter meinen Augen sich dargestellt haben, und mit den Resultaten der von mir zweimal und nach einem grossen Maassstabe ausgeführten Versuche, so habe ich mich bewogen gefunden, meine Versuche im Jahre 1843 zu wiederholen, und da die so bestimmten Schlüsse, zu welchen Herr Bouchardat gelangt ist, zur Folge haben könnten, dass die ganze fernere Experimentation über den Einfluss der Ammoniaksalze auf die Fruchtbarmachung des Bodens aufgegeben würde, so habe ich mich entschlossen, der Academie in der Kürze meine neuen Beobachtungen vorzulegen, welche nur meine früher er-

haltenen Resultate bestätigen und mir alle Unbestimmtheit über diesen Gegenstand verschwinden zu machen scheinen.

Meine Versuche sind nicht allein auf den Einfluss der Ammoniaksalze beschränkt, sondern ich habe auch hinsichtlich der Wirkung des salpetersauren Natrons Versuche angestellt, ich habe die durch diese verschiedenen als Dünger angewandten Salze erhaltenen Resultate verglichen mit der Wirkung einer Auflösung von Gelatine, mit der Wirkung des Pferdeurins und mit der Wirkung des flamändischen Düngers.

Ich wählte zur Ausführung meiner Versuche eine ausgedehnte Weide, deren ganze Oberfläche denselben Verhältnissen der Lage und der Fruchtbarkeit ausgesetzt war.

Als ich nun zum Beispiel die Production des Heu's beabsichtigte, so glaube ich alle Bedingungen dafür mir verschafft zu haben, dass die Sorge der Cultur auf die Resultate nicht hat Einfluss haben können. Jeder Versuch wurde auf einer Fläche von 3 Ares angestellt, und von Strecke zu Strecke zwischen den für die Versuche bestimmten Streifen befand sich ein Streifen ohne Dünger, um genau die erhaltenen Resultate feststellen zu können. Die Streifen waren von einander durch Gräben getrennt.

Alle Düngerarten wurden in Wasser aufgelöst oder aufgerührt, so dass von jeder ein Volumen von 975 Litres oder 325 Hectolitres auf das Hectare kam. Das Ausgiessen fand am 28. März 1843 statt, zu einer sehr trocknen Zeit; am 30. März fiel ein ziemlich starker Regen, und die Witterung blieb bis zum 5. April regnig, so dass die Düngerarten sehr gleichmässig sich vertheilt haben müssen. Das Jahr war ziemlich feucht; die Ernte fand am 30. Juni statt; das Ganze wurde an einem Tage gemäht, und die Witterung war für das Trocknen günstig. Nachdem es einige Tage lang einer heissen Sonne war ausgesetzt gewesen, wurde das auf jedem Streifen gesammelte Heu mit der grössten Sorgfalt jedes für sich gewogen. Ich theile in der Form einer Tabelle die Resultate dieser verschiedenen Versuche, auf ein Hectare Oberfläche berechnet, mit, und da die Frage, wie ich sie mir gestellt hatte, Bezug hat auf die Anwendung der untersuchten Substanzen hinsichtlich ihres wirklichen Preises in Flandern, so habe ich die Tabelle durch Zahlen vervollständigt, welche den Nutzen auch für andere Gegenden augenscheinlich zu machen im Stande sind.

No.	Beschaffenheit des angewandten Düngers.	Menge auf das Hectare.	Preis für 100 K., auf den Acker gebracht.	Menge des geernteten Heu's ohne Addition des Düngers auf d. Hectare.	Menge des dem angewandten Dünger entsprechenden Heu's.	Preis des Heu's auf 100 Kil.	Ausgabe.	Einnahme.	Differenz. Der Ueberschuss ausgedrückt durch +, der Verlust durch —.
		Kil.	Fr.			Fr.	Fr. C.	Fr. C.	Fr. C.
1.	Chlorwasserstoffsaures Ammoniak . . .	266	100	4000	1716	8	266,00	137,28	— 128,72
2.	Schwefelsaures Ammoniak	266	60	—	1233	—	159,60	98,64	— 60,96
3.	Salpetersaures Natron	133	65	—	800	—	86,45	64,00	— 22,45
4.	Salpetersaures Natron	266	65	—	1723	—	172,90	137,84	— 35,06
5.	Ammoniakal. Wasser (*a*) der Gasfabriken .	Litr. 5400	1	—	2300	—	54,00	184,00	+ 130,00
6.	Gelatinöse Lösung aus d. Fabriken des Beinschwarz (*b*) . .	21666	0,75	—	2493	—	162,49	199,44	+ 37,00
7.	Pferdeharn	21666	0,75	—	2240	—	162,49	179,20	+ 17,20
8.	Flamändischer Dünger (*c*)	21666	0,75	—	3433	—	162,49	274,64	+ 112,64.

a) Das ammoniakalische Wasser der Gasfabrik von Lille, welches zu diesem Versuche gedient hat, zeigte am Aräometer 4 Grade; bevor dasselbe über den Acker ausgegossen wurde, wurde das in dieser Flüssigkeit enthaltene Ammoniak in chlorwasserstoffsaures verwandelt durch Vermengung der ammoniakalischen Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volumen an saurem Wasser, erhalten beim Ausziehen der Knochen bei der Fabrication des Leimes. Dieser Rückstand ist bisher in meinen Fabriken nicht benutzt worden.

Der phosphorsaure Kalk, welcher durch diese Decomposition der Knochen aufgelöst wird, wurde, mit der Flüssigkeit vermischt, ebenfalls auf den Acker gebracht, aber sein unmittelbarer Einfluss musste wenig beträchtlich sein, denn ein unter denselben Verhältnissen angestellter Versuch, bei welchem dieselbe Quantität saure Auflösung des phosphorsauren Kalks mit einem geringen Ueberschuss von Kalk versetzt wurde, aber ohne Zusatz von Ammoniak, hat kein besonderes Resultat gegeben. Ohne den Einfluss dieser phosphorsauren Verbindung als Dünger oder Verbesserung desselben zu läugnen, so habe ich die Ueberzeugung, dass seine Einwirkung nur sehr langsam von Statten gehen kann.

b) Die durch Kochen mit Wasser erhaltene Flüssigkeit, welchem ich die Knochen der Küche unterwerfe, um das Fett auszuziehen. Das gelatinöse Wasser, welches nach der Abscheidung der Knochenseife zurückbleibt, enthält 2½ Procent unreiner und ein wenig veränderter Gelatine.

c) Der flamändische Dünger bestand aus Urin und reinem Menschenkoth. Er war weniger wässerig als der gewöhnlich dem Landmann gelieferte. Da nämlich der Verkauf dieser Substanz ein Einkommen der Dienstleute ist, so tragen diese letzteren Sorge, alle Haushaltungswässer demselben zuzusetzen; auch bemerkt man die sehr beträchtlichen Abweichungen in der fruchtbarmachenden Wirkung dieses Düngers*).

---

*) Wenige Tage nachdem die Düngerarten ausgestreut worden waren, konnte man schon ihren Einfluss auf die Vegetation bemerken; die mit Dünger versehenen Strecken zeigten ein weit tieferes Grün. Die Folgen waren besonders bemerkbar für die No. 5, 6 und 8.

Bei den No. 1, 2, 3 und 4 kam das Gras zur vollkommenen Reife; bei den folgenden No. und besonders bei 6 und 8 war das Gras weniger reif, aber es musste doch gemäht werden, weil es anfing, am Grunde dünn zu werden, und sich bald verändert haben würde.

Die vorhergehende Tabelle gestattet, folgende Verhältnisse aufzustellen:

	Stickstoff nach Procenten im Dünger.	Supplementare Menge an Heu, erhalten bei einer früheren Ernte.	Menge des Heu's für 100 Proc. des in dem Dünger enthaltenen Stickstoffes.	Menge des Heu's, welche 100 Procent Stickstoff enthält, nach Boussingault.
Chlorwasserstoffsaures Ammoniak	26,439	645	24,395	10,000
Schwefelsaures Ammoniak	21,375	463	21,660	—
Salpetersaures Natron	16,577	647	40,056	—
Trockene Gallerte in dem Versuche No. 6.	16,980	414	24,35	—

Die Versuche, deren Details man in den beiden vorhergehenden Tabellen angegeben findet, geben zu folgenden Folgerungen Veranlassung.

In theoretischer Hinsicht.

1) Die direct als Dünger angewandten Ammoniaksalze wirken wie die gewöhnlichen stickstoffhaltigen Düngerarten; die Menge der eingeernteten Producte ist ziemlich im Verhältniss mit der Menge des Stickstoffes, welche die verschiedenen Salze enthalten.

2) Das als Dünger angewandte salpetersaure Natron zeigt ähnliche Resultate; der Stickstoff des salpetersauren Natrons scheint sogar leichter assimilirt zu werden als derjenige der Ammoniaksalze, wenn man nicht vielleicht dem salpetersauren Natron eine gleichzeitige günstige Wirkung auf die Entwickelung der Vegetation zuschreiben will *).

*) Ein unter denselben Verhältnissen mit einer gleichen Menge von trockenem schwefelsaurem Natron angestellter Versuch hat kein Resultat gegeben. Die Vegetation war nicht kräftiger als ohne Anwendung dieses Salzes, aber es ist möglich, dass das Natron, welches durch Zersetzung des salpetersauren Natrons frei wird und Natronsalze mit einer organischen Säure bilden kann, verschieden wirkt von dem Natron, welches in einer so beständigen Verbindung wie das schwefelsaure Natron enthalten ist.

3) Der Ausfall der Ernte hat bei meinen Versuchen in einem directen Verhältniss zu der Menge des angewandten salpetersauren Natrons gestanden.

4) Die Leimauflösung, als Dünger angewandt, hat eine energische Wirkung gezeigt, welche, verglichen mit derjenigen des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks, im Verhältniss steht zu der in beiden Körpern enthaltenen Menge Stickstoff.

5) Liebig gelangt in seiner Agricultur-Chemie, indem er die Ansicht theilt, dass 1 Kilogramm Regenwasser nur $\frac{1}{4}$ Decigr. Ammoniak enthält, zu der Annahme, dass ein Morgen Landes (2500 Quadrat-Meter) jährlich mehr als 40 Kilogr. Ammoniak aufnimmt und folglich 33,8 Kil. reinen Stickstoff, eine Quantität, die beträchtlicher ist, als nothwendig wäre, um 1325 Kilogr. Weizen, 1400 Kilogr. Gras und 10,000 Kilogr. Runkelrüben zu bilden.

Man wird aus diesem Argumente schliessen können, dass unter allen Umständen die atmosphärische Luft im Stande ist, den Pflanzen die zu ihrer Entwickelung nothwendige Quantität Stickstoff zu liefern.

Meine Versuche zeigen, dass, wenn diese Menge an Stickstoff wirklich in dem Regenwasser in einem Zustande existirt, in welchem er durch die Pflanzen assimilirbar wäre, doch eine supplementare Menge durch die stickstoffhaltigen Düngerarten herbeigeschafft werden muss, um eine üppige Vegetation hervorzubringen.

Sie zeigen ferner, dass dieser stickstoffhaltige Dünger nicht allein dadurch Vortheil bringt, dass er seinen Stickstoff den Pflanzen überliefert, sondern auch noch dadurch, dass er der Pflanze die assimilirende Kraft verschafft, die ihr nothwendig ist, um eine grössere Quantität Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen zu können*). Sie zeigen, dass die assimilirende Kraft der Pflanze wächst mit der Menge Stickstoff, welche man ihr darbietet, und diese Ansicht lässt sich, wie mir scheint, nicht allein auf die Assimilation des Stickstoffes anwenden, sondern auch in

*) Auf 100 Theile des vom Dünger gelieferten Stickstoffes, welche nach einer Analyse von Boussingault 10000 Kilogr. Heu entsprechen, wurden bei meinen Versuchen 21, 24 und selbst 40000 Kilogr. Heu gewonnen; es ist also durch die Atmosphäre, ohne Zweifel auch im Zustande von Ammoniak, eine beträchtlichere Quantität Stickstoff als durch den Dünger geliefert worden.

demselben Grade auf die Assimilation der Alkalisalze, der phosphorsauren Verbindungen und überhaupt aller Mineralsubstanzen, welche unentbehrlich sind für eine gute Vegetation und besonders Fructification.

Es existirt also ein Zusammenwirken zweier Agentien, welche, einzeln genommen, nur unvollständige Resultate gewähren können.

Aber es giebt noch einen andern Gesichtspunct, von welchem aus man die Wirkung der Ammoniaksalze betrachten muss und welcher noch nicht die Aufmerksamkeit der Chemiker gefesselt zu haben scheint.

In einer Abhandlung über die Efflorescenzen der Mauern, im Jahre 1829*) veröffentlicht, habe ich die Existenz einer gewissen Quantität kohlensauren Kali's oder Natrons in allen Kalkarten und überhaupt in beinahe allen Mineralsubstanzen zu beweisen versucht. Diese Beobachtungen, welche mich veranlasst haben, eine Ansicht über das Vorkommen des Kali's in der Mehrzahl der auf nassem Wege gebildeten Felsarten aufzustellen, können dazu dienen, die Existenz von Alkalien selbst in den Pflanzen zu rechtfertigen, welche durchaus auf kalkigem Boden wachsen. Nichtsdestoweniger ist es bedenklich, anzunehmen, dass das Kali oder das Natron, welches sich in den Pflanzen im Zustande von an eine organische Säure gebundenen Salzen vorfindet, den Pflanzen immer im kohlensauren Zustande oder als lösliches Silicat dargeboten werden sollte; es geschieht diess am öftersten im schwefelsauren Zustande oder als Chloralkali. Niemand wird zum Beispiel behaupten wollen, dass die Meerpflanzen nicht den grössten Theil ihres Natrons als Chlornatrium aufnehmen. Es giebt nun verschiedene Ansichten, um die Reactionen zu erklären, durch welche die Salze der organischen Säure sich bilden durch Ersetzung der weit stärkeren unorganischen Säure. Die Oxalsäure, die durch die Vegetationskraft entsteht und die ein unlösliches Kalksalz bildet, kann sehr gut die Zersetzung des durch die Wurzeln im Zustande der Auflösung aufgenommenen Chlorcalciums oder des schwefelsauren Kalkes erklären; aber die Salze mit der Base des Kali's und des Natrons, die sich in den Pflanzen bil-

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXIX; Abhandlung über die Salpeterbildung.

den, können, da sie alle auflöslich sind, nicht dieselben Reactionen erleiden.

Der phosphorsaure Kalk, so wie die phosphorsaure Magnesia, kann durch die Pflanzen im Zustande der Auflösung in mit Kohlensäure oder mit doppelt-kohlensauren Alkalien geschwängertem Wasser aufgenommen worden sein*), oder er kann das Resultat sein von einer doppelten Zersetzung in den Pflanzen durch gleichzeitige Aufnahme von löslichen Kalk- und Magnesiasalzen und phosphorsaurem Kali, Natron oder Ammoniak in Gegenwart von doppelt-kohlensauren Alkalien. Die Gegenwart des Phosphors und des Schwefels in den organischen Geweben erklärt sich durch die Zersetzung der schwefelsauren und phosphorsauren Verbindungen unter dem desoxydirenden Einflusse der fauligen Gährung des Düngers.

Aber auf welche Art sind die Chloralkalien im Stande, ihre Base den organischen Säuren darzubieten?

Ich habe allen Grund, zu vermuthen, dass bei dieser Umbildung das kohlensaure Ammoniak, das gewöhnliche Resultat der Zersetzung der stickstoffhaltigen Düngerarten, oder das kohlensaure Ammoniak, das Resultat des Contactes des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks und des schwefelsauren Ammoniaks mit der Kreide unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, auf das Chlornatrium und das Chlorkalium einwirkt, dieselben in chlorwasserstoffsaures Ammoniak und in kohlensaures Natron und Kali umwandelt, welche die Fähigkeit haben, durch die organischen Säuren gesättigt zu werden. Diese Zersetzungen können nur unter dem Einflusse von Feuchtigkeit und einer basischen Reaction des Bodens von Statten gehen, und diese letztere Bedingung lässt also die ganze Wichtigkeit begreifen, den Ackerboden beständig durch Hinzufügung von Kalk, Asche u. s. w. im alkalinischen Zustande zu erhalten.

Die ammoniakalischen Salze spielen also bei der Aufnahme von alkalischen Nahrungsmitteln durch die Pflanzen dieselbe Rolle, wie ich diesen Salzen bei der Salpetererzeugung zuertheilt habe, wenn es sich darum handelt, die Salpetersäure auf den Kalk und die Magnesia überzutragen.

*) Ich habe durch directe Versuche bewiesen, dass der phosphorsaure Kalk und die phosphorsaure Magnesia ein wenig auflöslich sind in Wasser, mit Hülfe der Kohlensäure und der doppelt-kohlensauren Alkalien.

Als ich die Gegenwart des kohlensauren und des salpetersauren Ammoniaks in der Lauge der Salpeterhütten beobachtet hatte, gelangte ich zu der Ansicht, dass die kohlensauren Kalk- und Magnesiasalze, welche in den für die Salpetererzeugung passenden Erdarten enthalten sind, ihre Säure mit dem salpetersauren Ammoniak austauschen, welches dadurch in den kohlensauren Zustand versetzt wird. Alle diese Veränderungen der Säure gehen unter dem Einflusse einer alkalischen Reaction und unter dem Einfluss des Sonnenlichtes vor sich.

Um mich kurz zu fassen, so glaube ich, dass bei der Vegetation wie bei der Salpetererzeugung das ammoniakalische Salz nicht allein dadurch wirkt, dass es seinen Stickstoff an die neue Verbindung abliefert, sei es nun der Salpetersäure oder der stickstoffhaltigen Substanz der Pflanzen, sondern es übt auch dadurch einen Einfluss aus, dass es zugleich das Mittel abgiebt für die Uebertragung oder Zersetzung, sowohl unter dem Einflusse der Sonne als unter dem des Wassers, und auf diese Weise kräftig die Fruchtbarkeit des Bodens befördert, sowohl durch den Stickstoff, welchen es den Pflanzen darbietet, als durch das Kali oder das Natron der Chlorverbindungen, welches dasselbe bei der Assimilation durch die Pflanzen dazu bestimmt, mit einer organischen Säure ein Salz zu bilden.

Ich will mich nicht länger bei diesen Betrachtungen aufhalten, sie stützen sich auf Vermuthungen, welche ich den Chemikern zur Prüfung überlasse.

Wenn man die angeführten Resultate vergleicht mit denjenigen, welche Bouchardat bewogen haben, den meinigen so entgegengesetzte Schlüsse aufzustellen, so wird man, glaube ich, zu der Annahme geführt, dass Bouchardat, als er Zweige verschiedener Pflanzen in schwache Auflösungen brachte, welche $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{1500}$ des Ammoniaksalzes enthielten, er diese Salze nicht unter den für die Vegetation erforderlichen Bedingungen dargeboten habe; dass er in die Circulation der Säfte dieser Pflanzen zu grosse nicht zersetzte Quantitäten von Ammoniaksalzen hineingebracht habe. Bouchardat bestätigt indessen, dass Kohlpflanzen, welche jede für sich in einer mit guter Gartenerde gemischten Erdart gepflanzt waren, als sie mit schwachen Auflösungen von Ammoniaksalzen begossen wurden, nicht starben.

Bouchardat, um diese von den ersteren so verschiedenen Resultate zu erklären, sagt, dass bei dem letztern Versuche die Ammoniaksalze nicht absorbirt, dass sie durch das Erdreich zurückgehalten worden seien.

Jedenfalls werde ich, da die Untersuchung von Bouchardat mir nur durch den Auszug einer Note des Verfassers, welcher in den *Compt. rend. T. XVI. p.* 322 sich befindet, bekannt und diese Arbeit einer Commission zur Prüfung übergeben ist, den Bericht dieser Commission abwarten müssen, um meine Vermuthung hinsichtlich der Ursachen des grossen Unterschiedes, welcher zwischen den Resultaten von Bouchardat und den meinigen stattfindet, auf eine definitive Weise feststellen zu können.

Praktischer Gesichtspunct.

Wenn wir nun die industrielle und commercielle Frage näher erörtern, so müssen wir bemerken, dass in den gegenwärtigen Verhältnissen des Preises der Ammoniaksalze und des salpetersauren Natrons in Frankreich, wenn man nur auf eine einzige Ernte Rücksicht nimmt und wenn es sich um die Fruchtbarmachung von Weiden handelt, ein Verlust seine Ursache hat, welcher bis über ein Drittel den Gewinn übersteigt. Man wird also, um keinen Verlust zu haben bei dieser Cultur, Sorge tragen, dass höchstens zwei Drittheile der fruchtbar machenden Kraft erschöpft werden, und dass wenigstens ein Drittheil durch den Nachwuchs oder die Schläge des folgenden Jahres producirt werde.

Man nimmt allgemein in Flandern an, dass für das zweite Jahr die Hälfte des Düngers im Boden bleibt, wenn man sich des Stalldüngers bedient. Was den flamändischen Dünger betrifft, so hat man bemerkt, dass seine fruchtbar machende Wirkung beinahe gänzlich während des ersten Jahres erschöpft wird; diess letztere Resultat findet seine Erklärung, wenn man bedenkt, dass in dem flamändischen Dünger der grösste Theil der fruchtbar machenden Substanzen sich verflüchtigt, und dieser Umstand hat mich veranlasst, unsern Landleuten zu empfehlen, diesem Dünger, bevor er auf den Acker gestreut würde, vorher Gipspulver oder Salze zuzusetzen, welche durch ihre Zersetzung dem Ammoniaksalze eine grössere Festigkeit zu geben im Stande sind. Diess ist ein Verfahren, von dessen ganzem Nutzen ich mich überzeugt habe.

Diese grosse Flüchtigkeit des befruchtenden Princips existirt nicht bei Anwendung des schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Ammoniaks, wenn auch die Zersetzung dieser Salze nach und nach durch die Kreide, welche einen Theil des Ackerbodens ausmacht, bewirkt wird.

Man kann ferner annehmen, dass bei dem gegenwärtigen Preise des schwefelsauren Ammoniaks, wenn man sich dieser Substanz als Dünger bedient, selbst bei der Cultur der Grasfelder, in der Vergrösserung der Ernten das Aequivalent der ausgegebenen Summe wiedergefunden werde; in weit grösserem Grade werden die Kosten gedeckt werden, wenn man diese Methode zu düngen bei der Cultur des Flachses, des Tabaks, Rapses u. s. w. anwendet.

Ferner muss man nicht aus dem Gesichte verlieren, dass von dem Augenblicke, wo die Ammoniaksalze in der Agricultur Anwendung finden würden, sie in grösserer Menge gesammelt und ihr Preis beträchtlich herabgesetzt werden würde.

Wenn der günstige Einfluss der ammoniakalischen Substanzen auf die Agricultur sich bestätigt haben wird, so werden dieselben nicht in dem Zustande von reinen Salzen dem Boden beigemengt und der Vegetation dargeboten, sondern in dem Zustande des rohen Productes der Destillation stickstoffhaltiger Substanzen, und um diese Producte weniger flüchtig zu machen und so beträchtliche Verluste zu vermeiden, welche im Allgemeinen bei Anwendung der Düngerarten stattfinden, so wird man die Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks bewirken durch wenig kostbare Substanzen, durch Gips, durch Alaunrückstand u. s. w. Seit drei Jahren wende ich diese Methode bei mehreren Hectaren von Grasland an; ich zersetze die ammoniakalischen Producte der Destillation des Oeles in den Gasentwickelungsanstalten durch die sauren Wässer, welche bei dem Ausziehen der Knochen mit Säuren erhalten werden, und verschaffe mir so eine wohlfeile Auflösung von Ammoniaksalz, welche mir gewährt, bis zu drei und selbst vier Schlägen Gras in Einem Jahre zu machen*), und mit unendlich geringeren Kosten, als die Anwendung eines an-

*) Um zu diesem letzteren Resultate zu gelangen, war es hinlänglich, vor dem Blühen zu mähen. Das eingeerntete Gras ist nicht so nahrhaft; es wurde grün den Pferden und den Kühen gegeben.

deren Düngers erfordern würde, um zu demselben Resultat zu gelangen. Es ist dieses eine Anwendung, auf welche ich die Aufmerksamkeit der Landleute, der Fabricanten von chemischen Producten und der Directoren von Gasanstalten hinlenke.

Man wird aus den bei No. 5 der vorhergehenden Tabelle erhaltenen Resultaten ersehen, dass von allen den angestellten Versuchen es eben dieser ist, welcher die auffallendsten Resultate gegeben hat. Wenn man die Ausgabe mit der Einnahme vergleicht, so gelangt man zu dem Verhältniss von 100 zu 340, während der flamändische Dünger, welcher ohne Widerrede der vortheilhafteste Dünger ist, wenn er rein ist, nur einen Ueberschuss von 69,32 Procent über die ausgelegten Unkosten gewährt.

Ein solches Resultat ist um so bemerkenswerther, da es durch eine einzige Ernte herbeigeführt worden ist, während der Einfluss des fraglichen Düngers auf eine sehr sichtbare Weise sich mehrere Jahre lang offenbart, und zumal da es durch eine Cultur zu Wege gebracht wurde, welche am wenigsten leicht die Anwendung eines kostspieligen Düngers gestattete.

Endlich sind die Resultate nicht ohne Interesse in der Hinsicht, dass, wenn auch das salpetersaure Natron, welches mit Erfolg in England angewandt worden ist, bei dem gegenwärtigen Preise dieses Productes in Frankreich, keinen vortheilhaften Dünger abgeben kann, und man es nur wenig in seltenen Fällen anwenden kann, dieses Product zu einem allgemeinen Gebrauche in den Gegenden wird gelangen können, in welchen die Düngerarten selten und die Wege der Communication erschwert sind, das heisst dann, wenn die Regierung im Interesse dieser Gegenden den Zoll, welcher von dem salpetersauren Natron bei seinem Eintritt in Frankreich gehoben wird und der bis zu 16 Fr. 50 Cent. auf 1 Kilogr. beträgt, abschaffen wird*).

Gegenwärtig, wo die Fabrication von Salpeter in Frankreich fast ganz aufgehört hat, in Folge der den Salpetersiedern bewilligten Erlaubniss, sich auf die Umbildung des salpetersauren Natrons von Chili in salpetersaures Kali zu beschränken, und wo

*) Bei dem Versuche No. 4, wenn man sich zollfreien salpetersauren Natrons hätte bedienen können, würde anstatt des Verlustes von 43 Fr. 89 Cent. ein Ueberschuss von 8 Fr. 83 Cent. bei der ersten Grasernte erhalten worden sein.

die Regierung sich selbst grossentheils mit Salpeter aus Indien versorgt, wird die Unterdrückung des Einfuhrzolles hinsichtlich des salpetersauren Natrons keiner bestehenden Industrie zuwider sein.

III.

Bemerkungen zu einer Stelle der vorhergehenden Abhandlung.

Von

Boussingault.

(*Compt. rend. XVII. No.* 21. 20. *Nov.* 1843.)

In der interessanten Abhandlung von Kuhlmann finden sich zwei Stellen, über welche ich mir erlaube einige Bemerkungen mitzutheilen.

Es wird Seite 16 gesagt:

„Niemand wird läugnen, dass zum Beispiel die Meerpflanzen den grössten Theil ihres Natrons im Zustande von Chlornatrium aufnehmen.“

Ferner setzt Kuhlmann S. 17 hinzu: „Aber auf welche Weise wird es den Chloralkalien möglich, ihre Basen an organische Säuren zu binden?

„Ich habe alle Ursache zu glauben, dass bei dieser Umwandlung das kohlensaure Ammoniak, das gewöhnliche Resultat der Zersetzung stickstoffhaltiger Düngerarten, oder das kohlensaure Ammoniak wirksam ist, welches sich bildet bei der Berührung des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks und des schwefelsauren Ammoniaks mit dem kohlensauren Kalke unter dem Einflusse der Sonne u. s. w.“ Ich will hier nicht die Folgerungen prüfen, welche Kuhlmann zieht aus der Wirkung, welche das kohlensaure Ammoniak auf die Natron- und die Kalisalze ausübt. Die Reclamation, welche zu machen ich ein Recht zu haben glaube, bezieht sich allein auf die Thatsache, dass sich das kohlensaure Ammoniak bilde in Folge der Einwirkung der weniger flüchtigen Ammoniaksalze auf den kohlensauren Kalk bei der gewöhnlichen Temperatur und unter gewissen Bedingungen der Feuchtigkeit.

Der Gegenstand dieser Reclamation wird ohne Zweifel in den

Augen der Chemiker als sehr unbedeutend erscheinen, aber sie werden, wie ich hoffe, dieselbe entschuldigen, wenn sie die Wichtigkeit bedenken, welche diese einfache Thatsache bei der Anwendung auf die bedeutungsvollsten Fragen der Agricultur erlangt.

Das, was Kuhlmann allen Grund hat zu vermuthen, habe ich versucht zu beweisen durch eine Reihe von directen Versuchen, durch Anstellung von zahlreichen Analysen, deren Resultate ich in der Abhandlung mitgetheilt habe, welche ich die Ehre hatte, in der Sitzung vom 11. September 1843 in der Academie zu lesen.

In dieser Abhandlung glaube ich festgestellt zu haben: 1) Bei der Erörterung der Beobachtungen von Schattenmann, dass das schwefelsaure und das chlorwasserstoffsaure Ammoniak, als Dünger angewandt, nicht als solche in die Pflanzen eindringen, wenigstens nicht in bemerkenswerther Menge, und dass ihre Anwendung nur dann vortheilhaft ist, wenn sie sich in kohlensaures Ammoniak umgebildet haben.

2) Dass die genannten Ammoniaksalze, vermengt mit geschlämmter Kreide und feuchtem Sande, so dass das Gemenge die Consistenz eines lockern und hinlänglich feuchten Bodens hat, bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Schatten, Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak ausstossen, dessen Menge man zu bestimmen im Stande ist; nach Verfluss einiger Tage sind die fixen Ammoniaksalze völlig zersetzt worden. Ich habe Versuche angestellt mit dem schwefelsauren, dem chlorwasserstoffsauren, dem phosphorsauren und oxalsauren Ammoniak. Ich habe bei dieser Gelegenheit gesagt, es sei anzunehmen, dass das Einkalken des Getreides, das Mergeln, nicht allein zum Zwecke habe, dem Boden das Element des Kalkes zu liefern, welches ihm fehlen kann, sondern dass es wahrscheinlich noch durch die Anwesenheit eines Stoffes, des kohlensauren Kalkes, wirkt, welcher einen ganz besonderen Einfluss ausübt auf die Düngerarten, indem er auf dem Wege doppelter Zersetzung die Ammoniaksalze, welche in ihnen in einem nicht assimilirbaren Zustande enthalten sein können und sind, in assimilirbares kohlensaures Ammoniak verwandelt, welches der Pflanze Stickstoff zuträgt aus der organischen Materie des Düngers und den Kohlenstoff, der in den Kreide- und Kalkfelsen enthalten ist.

Ich werde sehr bald in einer andern Abhandlung mir erlauben, neue Thatsachen mitzutheilen zur Unterstützung der in Folge meiner frühern Untersuchung aufgestellten Behauptungen.

3) Endlich habe ich beobachtet, dass in den Pflanzen, welche an den Küsten des Meeres wachsen, das Natron sich zum Theil an organische Säuren gebunden vorfindet, und dass das in ihrer Asche nachzuweisende Chlor durchaus nicht im Verhältniss steht mit der grossen Menge an Alkali, welche sie enthält. Ich habe daraus geschlossen, eben so wie es Kuhlmann gethan hat, dass die ganze Menge des Natrons nicht unter der Form von Chlornatrium von der Pflanze aufgenommen wird, sondern höchst wahrscheinlich im Zustande von kohlensaurem Natron und dieses in Folge einer Wirkung, analog derjenigen, welche der Kalk auf die Ammoniaksalze ausübt. Zur Unterstützung dieser Hypothese habe ich an eine sehr alte Erfahrung erinnert, welche beweist, dass das Meersalz, wenn es in Berührung ist mit einem kalkigen feuchten Felsen, Efflorescenzen von kohlensaurem Natron hervorbringt.

Ich endige diese Bemerkungen mit der Erklärung, dass nach meiner Ueberzeugung Kuhlmann zu der Zeit, da er seine Abhandlung verfasste, keine Kenntniss gehabt hat von meiner Untersuchung; ich ergreife diese Gelegenheit, meine Genugthuung darüber auszusprechen, dass die Ideen, welche ich mitgetheilt habe, in mehrerer Hinsicht übereinstimmen mit denjenigen dieses geschickten Chemikers.

IV.

Ueber einige Versuche hinsichtlich der Anwendung von flüssigem Dünger und von Ammoniak-Salzen zur Unterstützung verschiedener Culturen, und über das Zusammenpressen der Getreidefelder und des Graslandes durch die Chaussee-Walze.

Von

Schattenmann.

(*Compt. rend. XVII.* 13. *Nov.* 1843. *p.* 1128.)

Ich habe in diesem Jahre meine Versuche darauf beschränkt: 1) zu untersuchen, von welcher Art die Wirkung der Auflösungen der Ammoniaksalze sei; 2) die Menge dieser Auflösung zu bestimmen, welche genügte, um verschiedene Culturen zu begünstigen.

Diese Versuche, welche während der Monate April und Mai angestellt wurden, haben zu ziemlich bemerkenswerthen Resultaten geführt.

Ich habe Auflösungen bereitet: 1) von schwefelsaurem Ammoniak; 2) von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak; 3) von phosphorsaurem Ammoniak, von 1 und von 2° Gehalt nach Beaumé's Aräometer. Diese Auflösungen, über Gras-, Weizen-, Gerste- und Haferfelder ausgegossen, in dem Verhältniss von 2, 4 und 6 Litern auf das Quadratmeter, haben in einer Zeit von 15 Tagen und selbst früher eine um so kräftigere Vegetation herbeigeführt, als die Auflösung, die man ausgegossen hatte, an Gehalt oder an Menge beträchtlicher gewesen war. Ich habe geglaubt, nach mehreren Versuchen, bei einer Auflösung von 1° Stärke und der Menge von 2 Litern auf 1 Quadratmeter stehen bleiben zu müssen, da diess ausreichte, um die Felder und die Grasländer fruchtbar zu machen und um eine üppige Vegetation von einem tiefen Grün zu bewirken.

Das schwefelsaure und das phosphorsaure Ammoniak haben beinahe dieselbe Wirkung gezeigt; aber die Wirkung des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks schien wir noch stärker zu sein.

Ich habe ferner zu gleicher Zeit die Wässer aus einer Abtrittgrube angewandt, nachdem sie durch schwefelsaures Eisen

oder Schwefelsäure gesättigt waren, und ich erhielt auch so Wirkungen, welche denjenigen der anderen Ammoniaksalze analog waren.

Die neutralisirten Wässer aus den Düngergruben von 1° Stärke haben nur einen geringen Einfluss geäussert, und man muss dieselben von einer Stärke von 2° anwenden, weil sie weniger Ammoniaksalze als Substanzen in Auflösung haben, welche es verhindern, mittelst des Aräometers die Menge der in ihnen anwesenden Salze mit Genauigkeit zu bestimmen. Ich habe Kohl, Spinat, Salat und andere Küchenpflanzen mit Auflösungen der Ammoniaksalze und mit dem Wasser aus Abtrittgruben von 1° Stärke begossen, und sie sind vollkommen gediehen, wenn diese Pflanzen damit begossen wurden, als sie schon in voller Vegetation waren; wurden sie aber, nachdem sie erst eben gepflanzt waren, auf dieselbe Weise behandelt, so verkümmerten sie augenscheinlich. Ich schliesse hieraus, dass es nothwendig ist, die Auflösungen der Ammoniaksalze den Pflanzen beizubringen, wenn diese in voller Vegetation sind, um so mehr, da man sich der Gefahr aussetzen würde, einen grossen Theil der Auflösungen zu verlieren durch den Regen oder die Zersetzungen, welche durch Einwirkung der Erdart oder aus anderen Ursachen stattfinden könnten, wenn man diese Laugen während der todten Jahreszeit auf den Acker bringen wollte. Ausserdem ist der Frühling eine sehr passende Zeit für die Anwendung dieser flüssigen Düngerarten, weil die Felder und die Wiesen dann leicht zugänglich und die Culturarbeiten vollendet sind.

Ich habe oftmals die Anwendung von ammoniakalischen Lösungen, selbst in beträchtlichen Dosen, bei der Luzerne und dem Klee wiederholt, ohne den geringsten bemerkbaren Effect wahrnehmen zu können. Es ist diess eine wahrhafte, aber die einzige Ausnahme, welche mir bei meinen Versuchen entgegengetreten ist.

Die Anwendung von Ammoniaksalzen auf Grasland hat sich mir vortheilhaft erwiesen. Ich habe auf einem hohen und trokkenen Felde mit einem leichten Boden, bestehend aus Sand, vermischt mit wenig Thon, welches den 12ten Mai mit 2 Litern schwefelsauren Ammoniaks von 1° Stärke auf das Quadratmeter begossen worden war, 89 Kilogramme Heu auf das Are geerntet, während sonst das Are nur 51 Kilogramme lieferte. Ein kleiner

Rasenplatz von 6 Quadratmetern in meinem Garten wurde mit 24 Litern des neutralisirten Abtrittwassers begossen und lieferte 6 Kilogramme Heu, also 100 Kilogramme auf das Are. Eine Stelle von gleicher Grösse, die sich neben der anderen befand und nicht begossen worden war, producirte nur 2½, also 41,6 Kilogr. auf das Are. 40 Aren eines hochgelegenen Feldes, mit einem thonigkalkigen Boden, wurden am 28ten Juli auf das Quadratmeter mit 2 Litern von Wasser aus den Düngergruben, welches mit Chlorcalcium gesättigt war und 2° Stärke hatte, begossen und gaben bei der Ernte, Ende August, 1810 Kilogramme Nachheu, also 45 Kilogramme auf jedes Are; dasselbe Grasfeld gab, nicht begossen, nur 22 Kilogramme auf das Are. 2 Liter einer Auflösung von Ammoniaksalzen von 1° oder von Wasser aus den Düngergruben von 2° Stärke, auf das Quadratmeter, scheinen mir die passendste Menge für die Grasfelder zu sein, und ich werde im nächsten Jahre Anwendung davon im Grossen machen. Ich halte es für zweckmässig, diese Auflösung auf die Grasfelder zu bringen, wenn die Vegetation activ wird, obgleich der Versuch, welchen ich zu Anfang Mai gemacht habe, ziemlich gut ausgefallen ist; aber dieses Jahr ist sehr regnig gewesen, und es ist ausserdem kein Grund vorhanden, warum man diesen Dünger nicht anwenden sollte, wenn die Vegetation sich entwickelt.

Die Ammoniaksalze scheinen auf den Weizen einen merklichern Einfluss auszuüben als auf die Kräuter, denn 8 Tage nach ihrer Anwendung nimmt diese Pflanze eine sehr tiefgrüne Farbe an, ein sicheres Zeichen einer grossen Ueppigkeit der Vegetation. Ich muss glauben, dass die Quantität von 2 Litern von 1° auf das Quadratmeter zu stark ist, weil dieselbe eine zu üppige Vegetation hervorgerufen hat, welche weniger Körner und mehr Stroh als die nicht begossenen Theile des Feldes producirt hat; denn es ist allgemein bekannt, dass ein zu stark gedüngtes Feld mehr Stroh und weniger Korn erzeugt als ein Terrain, welches auf eine passende Weise behandelt worden ist.

Meine Erfahrungen, angestellt auf einem in gutem Stande sich befindenden Weizenfelde, in einem Lias-Terrain belegen und aus Thon und Kalk bestehend, haben mir folgende Resultate geliefert.

1 Are, begossen mit 2 Litern chlorwasserstoffsauren Ammoniaks von 1° Stärke auf das Quadratmeter, hat gegeben . . . 28,1 K. Weizen, 79,4 K. Stroh; im Ganzen 107,5 K.

4 Aren, begossen mit 4 und 6 Litern einer Auflösung desselben Salzes von 1°, und mit 2 und 4 Litern von 2° auf das Quadratmeter, haben im Mittel auf 1 Are gegeben . . . 21,7 - - 78,3 - - - - 90 -

1 Are, begossen mit 2 Litern phosphorsauren Ammoniaks von 1° Stärke auf das Quadratmeter, lieferte . . . . . 27,4 - - 77,6 - - - - 105 -

4 Aren, begossen mit 4 und 6 Litern phosphorsauren Ammoniaks von 1°, und mit 2 und 4 Litern von 2° Stärke auf das Quadratmeter, gaben im Mittel auf 1 Are . . . . . 24,4 - - 83 - - - - 107,4 -

1 Are, begossen mit 2 Litern schwefelsauren Ammoniaks von 1° auf das Quadratmeter, lieferte . . . . 29,0 - - 76,0 - - - - 105 -

4 Aren, begossen mit 4 und 6 Litern schwefelsauren Ammoniaks von 1°, und mit 2 und 4 Litern von 2° auf das Quadratmeter, haben im Mittel auf das Are gegeben . . . . . . 22,3 - - 80,2 - - - - 102,5 -

1 Are, nicht begossen, lieferte . . . . 29,2 - - 70,8 - - - - 100 -

Die Vegetation der mit zu starken oder in zu grosser Quantität angewandten Laugen begossenen Partien war so stark, dass der Weizen sich legte, bevor er Aehren trieb.

Diese Resultate beweisen, dass die Weizen, welche mit Auflösungen von Ammoniaksalzen von 2° oder von 1°, in zu grosser Quantität angewandt, begossen worden sind, die geringste Production von Körnern und von Stroh gezeigt haben, und dass die mit nur 2 Litern von 1° begossenen Partien eine noch zu starke Vegetation gegeben haben, welche in der That mehr Stroh, aber weniger Körner als der nicht begossene Theil desselben Feldes geliefert haben. Man muss hieraus natürlich schliessen, dass eine geringere Dosis von Ammoniaksalzen vortheilhaftere Wirkungen hervorgebracht hätte. Ich werde meine Versuche im nächsten Jahre nach einem grösseren Maassstabe fortsetzen, und werde mich nicht bedenken, 1 Litre der Auflösung von Ammoniaksalzen von 1°, und selbst 1½ bis zu 2 Litern auf einem mageren Boden anzuwenden, besonders in einem trockenen Jahre, denn der häufige Regen dieses Jahres hat der Vegetation eine ausserordentliche Kraft gegeben.

Die Vegetation der Gerste und des Hafers, die in einem guten Boden gesäet waren, welchen ich mit einer Auflösung von Ammoniaksalzen übergossen hatte, war so üppig, dass, da ich nicht hoffen konnte, diese Pflanzen zur Reife gelangen zu sehen, ich dieselben grün abmähen lassen musste; aber die Wirkung, welche die Ammoniaksalze auf dieselben ausübten, war augenscheinlich.

Da 2 Kilogramme des krystallisirten schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Ammoniaks hinreichen, um 100 Liter Wasser zu sättigen, so wird das Hectolitre dieser Auflösung also 1 Fr. 20 Cent. kosten bei dem Preise von 60 Centimen für 1 Kilogramm dieser Salze im Handel. Wenn man 2 Liter dieser Auflösung auf 1 Quadratmeter anwendet, so gebraucht man 200 Hectoliter, um 1 Hectare des Grasfeldes zu düngen, welches die Unkosten von 240 Franken verursachen würde. Diese werden nur halb so viel betragen, nämlich 120 Franken für 1 Hectare Weizenfeld, wenn, wie es wahrscheinlich ist, 1 Litre für das Quadratmeter ausreicht.

Da die Ammoniaksalze sehr löslich sind, so kann man sie leicht an der Stelle selbst, wo sie angewandt werden sollen, in der Kälte auflösen, wenn Wasser zugegen ist.

Der Urin, das Wasser aus den Düngergruben und das Wasser aus den Leuchtgas-Anstalten, wenn man es mit Schwefelsäure, oder mit schwefelsaurem Eisen, oder mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, liefern sehr preiswürdige ammoniakalische Flüssigkeiten, welche mit vielem Vortheil benutzt werden können und die gegenwärtig grossentheils verloren gehen*).

Der flüssige Dünger bietet den Vortheil dar, die Kraft und die Anwendung in passender Menge und zu einer günstigen Zeit reguliren zu können, um die Cultur eines einzelnen Jahres zu begünstigen. Man ist also im Stande, denselben nach einem bestimmten Maassstabe zu vertheilen, und man setzt sich nicht den Verlusten aus, welche bei der Anwendung von Dünger für mehrere Jahre nach der gegenwärtigen Praxis eintreffen.

400 Kilogramme des schwefelsauren oder chlorwasserstoffsauren Ammoniaks reichen hin, um 1 Hectare Grasfeld zu bedüngen. Diese Salze werden auch an die entferntesten Stellen transportirt werden können, an welchen der Dünger fehlt, ohne die Kosten auf eine erhebliche Weise zu vermehren.

Die Düngerarten vermehren sehr beträchtlich die Ernten, und es immer anzuempfehlen, von denselben aufzukaufen, wenn man sie sich zu einem mit dem Werthe der durch sie erzeugten Producte in Verhältniss stehenden Preise verschaffen kann. Man hat Ursache, zu hoffen, dass die Ammoniaksalze grossentheils den

---

*) Wenn man die Wässer aus den Dünger- oder Abtrittgruben, nachdem man sie zwei Monate lang hat gähren lassen, mit schwefelsaurem Eisen oder mit einer Säure sättigt, so ist es nothwendig, dass das alkalische Princip vorherrsche, damit die Pflanzen nicht beschädigt werden. Es ist leicht, diese Sättigung durch die Anwendung des blauen und gelben Papiers einer Pflanzenfarbe nachzuweisen. Um den Ueberschuss des schwefelsauren Eisens zu erkennen, braucht man nur einen Tropfen des gesättigten Wassers zu nehmen und zu demselben ein wenig Cyaneisenkalium zu setzen; dieser Ueberschuss des schwefelsauren Eisens giebt sich dann sogleich durch die Bildung von Berlinerblau zu erkennen.

Ein Giessrohr von 1,66 M. Länge und 0,08 M. Durchmesser, von Zinkblech, versehen mit Oeffnungen von 0,002 M. Durchmesser und 0,02 M. von einander entfernt angebracht, verbreitet ziemlich gleichmässig 2 Liter auf jedes Quadratmeter, wenn die Tonne durch ein Pferd schrittweise umhergeführt wird. Wenn man weniger als 2 Liter auf das Quadratmeter anwenden will, so braucht man nur die düngende Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen, da diese Quantität nothwendig ist, um dieselbe gleichmässig zu verbreiten.

Wenn die Wässer aus den Dünger- oder Abtrittgruben zu dick sind, um durch das Giessrohr zu gehen, so filtrirt man sie durch ein Gefäss, in welches man 40 Centimeter Stroh zwischen 2 falsche Böden legt.

Mangel an Dünger ersetzen und die Producte der Agricultur vermehren werden können.

Ich habe dem Herrn Boussingault Proben von dem mit Auflösungen der Ammoniaksalze begossenen Heu und Getreide geschickt, welche er einer Analyse unterwerfen wird. Diese Untersuchung wird sehr wichtig sein und ein neues Licht auf einen Gegenstand werfen, der für die Agricultur von so hohem Interesse ist.

Zusammendrücken der Getreidefelder mittelst der Chaussee-Walze.

Die Agronomen nehmen allgemein an, dass ein lockeres Erdreich günstig ist dem Anbau und Wachsthum des Getreides, und sie empfehlen selbst, im Frühjahr den Boden mit der Egge zu bearbeiten, um die Wirkung der Luft und der Sonne zu unterstützen.

Bei einem Versuche, den ich angestellt habe, bin ich von einem ganz anderen Grundsatze ausgegangen, der auf eine praktische Thatsache basirt ist. Man pflegt oft Schafheerden über das im October oder November aufgegangene Getreide hinwegzuführen, um die Erde aufzustampfen. Der Uebergang dieser Heerden über die Felder macht jede Spur von Vegetation verschwinden; nichtsdestoweniger sind die so behandelten Getreidefelder im Frühjahr die üppigsten und produciren die schönsten Ernten. Man muss diess Hinüberführen der Heerden nicht verwechseln mit dem Pferchschlage, welcher die Felder düngt, denn der einfache Uebergang der Schafe bringt eine nur sehr unbedeutende Menge Dünger auf das Feld, und derselbe kann noch dazu nur auf die Stellen einwirken, wo er hinfällt, während die so behandelten Felder eine gleichförmige üppige Vegetation darbieten.

Im Monat October 1842 habe ich meine Walze von 1,30 M. Länge, 1,30 M. Durchmesser und 3100 Kilogrammen Gewicht ein einziges Mal über ein Getreidefeld von 230 Aren Ausdehnung führen lassen. Das Getreide war schon aufgegangen und die Compression gleichförmig und vollkommen. Bei dieser Operation habe ich zur Absicht gehabt, den Boden zusammenzudrücken, um zu verhindern, dass er nicht zu viel Feuchtigkeit anziehe und nicht das Wasser selbst zurückhielte, dessen Gefrieren nothwendig den jungen Pflanzen Schaden zufügen muss. Ich habe ferner geglaubt, dass das Zusammendrücken, welches ganz

besonders dem Weizen günstig zu sein scheint, die Feuchtigkeit während der trockenen Jahreszeit zurückzuhalten den Boden befähigen würde, und dass die Wurzeln, in dem Erdreich besser befestigt, üppigere Schüsse treiben müssten. Meine Vermuthungen haben sich über meine Erwartung verwirklicht; der Acker hat sich mit gleichförmiger Oberfläche erhalten, die Pflanze hat sich im Frühjahr gut entwickelt und ist beständig in dem besten Zustande bis zur Ernte geblieben. Alle Landleute in der Umgegend haben es bemerkt und sind darüber erstaunt gewesen.

Die 230 Aren, welche comprimirt wurden, bestanden aus einem leichten sandigen, mit wenig Thon vermischten Boden, also nicht sehr günstig der Cultur des Weizens, welcher einen fetten Boden liebt; im Jahre zuvor war theils Weizen, theils Hafer gebaut worden, also handelte ich völlig den gewöhnlichen Regeln der Wechselwirthschaft zuwider, als ich Weizen säete; aber ich glaubte diesen Nachtheil durch Düngen des Feldes wieder aufheben zu können.

Ich habe auf diesen 230 Aren an Weizen geerntet:

7750 Liter Weizen, dem Gewichte nach 5632 Kilogramme, und 12202 Kilogramme Stroh, im Ganzen 17834 Kilogramme, also auf das Hectare 3366 Liter Weizen, welche 2448 Kilogramme wiegen, und 5305 Kilogramme Stroh, im Ganzen 7753 Kilogramme.

Diese Ernte ist sehr bedeutend für einen leichten Boden von mittelmässiger Beschaffenheit. Durch ein Versehen wurde mein ganzer Acker gewalzt, und ich habe deswegen nicht den Unterschied in der Production der gewalzten und der nicht gewalzten Partien wahrnehmen können; aber nach den Ernten meiner Nachbarn zu urtheilen, muss ich annehmen, dass das Zusammendrücken meines Feldes die Ernte um ein Viertel vergrössert habe.

Die Festigkeit des Bodens hat angehalten bis zur Ernte und ich bin über dieselbe erstaunt gewesen bei dem Umpflügen. Ich habe bemerkt, dass eine Pflanze, welche ausschliesslich auf dem Fusssteige vorkommt, dessen Boden festgetreten ist, sich auf meinem Felde vorfindet, während andere Kräuter wenig zahlreich sind, ungeachtet der häufigen Regen dieses Jahres. Ich habe indessen den Boden leicht wieder auflockern können und Rübsamen und Raps gesäet, wobei ich einige Theile mit der Walze zusammengedrückt habe. Ich habe ferner einige Theile

dieser Bestellung mit Auflösungen von Ammoniaksalzen begiessen und auch ein Weizenfeld walzen lassen, auf welchem jedoch einige Strecken ungewalzt geblieben sind. Ich werde also im nächsten Jahre auf eine bestimmtere Weise Rechenschaft geben können von den Wirkungen der Compression der besäeten Felder.

Ich bediene mich mit Erfolg der Chaussee-Walze, um meine Grasländer im Frühlinge zusammenzupressen. Ein einziges Hinüberführen genügt, um eine hinlängliche, der Vegetation des Grases so vortheilhafte Festigkeit hervorzubringen, und um eine ebene Oberfläche zu erhalten, welche leicht rein abzumähen ist.

V.

Untersuchungen über die Mittel, eine Substanz zu bereiten, welche kein Blei enthält und das Bleiweiss in den technischen Gewerben ersetzt.

Von

De Ruolz.

(Auszug des Verfassers.)

(*Compt. rend.* *XVII.* 13. *Nov.* 1843. *p.* 1115.)

Die Zahl der Individuen, welche von der sogenannten Bleikolik (*maladies saturnines*) befallen und während der letzten 8 Jahre in dem *Hospice de la Charité* behandelt worden sind, beträgt 1163; von dieser Zahl kommen auf die bei der Fabrication des Bleiweisses verwandten Arbeiter 406 und auf die Maler 385.

In dem Jahre 1841 hat das Departement der Seine allein 302 Kranke geliefert, von denen 69 Maler und 233 Bleiweissarbeiter waren; von dieser Anzahl sind 12 gestorben und Einer ist wahnsinnig geworden.

Von den 233 Kranken sind 161 aus der Fabrik von Clichy, und von 12 Gestorbenen sind 7 aus dieser Anstalt hervorgegangen, welche bis jetzt die einzige ist, die im Grossen bei der Fabrication eine besondere Methode anwendet.

Keine der Hoffnungen, welche man bis jetzt auf besondere Methoden bei der Fabrication des Bleiweisses gegründet hat, ist durch den Versuch im Grossen bestätigt worden. Die Gefahren

beruhen also auf der Anwendung des Bleies, und ich glaube, dass das einzige sichere Mittel, um eine Classe von Arbeitern, deren es in Paris allein beinahe 8000 giebt, zu erhalten, die ist, wenn das Bleiweiss durch eine Verbindung ersetzt wird, welche dieses Metall nicht enthält.

In Folge dessen habe ich in meiner Abhandlung eine Uebersicht gegeben von der Bereitung und der industriellen Anwendung einer beträchtlichen Anzahl von weissen Verbindungen.

Von diesen besitzen indessen nur zwei die Eigenschaften der vortheilhaften Anwendung hinsichtlich der Oekonomie und der Gesundheit. Die erstere ist eine Substanz, welche, obgleich unschädlich, doch in verbrecherischen Händen mit Hülfe sehr einfacher chemischer Reactionen giftige Eigenschaften annehmen kann; diese Betrachtung hat mich bestimmt, auf diess Resultat einer langen Untersuchung Verzicht zu leisten. Im Verfolge meiner Versuche bin ich endlich bei dem Antimonoxyd (*fleurs argentines*) stehen geblieben; es besitzt folgende Eigenschaften:

Bei seiner Anwendung bietet es mehr Vortheile dar als das Bleiweiss. Mit Hülfe der Fabrications-Methode, welche von mir gewählt worden ist, erhält man es direct aus dem natürlichen Schwefelantimon. Seine Anwendung wird der bisher geringen Ausbeutung der Antimongruben, an denen Frankreich Ueberfluss hat, einen neuen Aufschwung geben.

Sein Preis beträgt weniger als ein Drittel desjenigen des Bleiweisses von mittlerer Qualität.

Es kann unmittelbar mit Oel ohne eine andere Manipulation zerrieben werden. Die Arbeiter, welche bei der Fabrication desselben beschäftigt sind, werden von jeglicher Gefahr befreit sein, und es ist ausserhalb aller Wahrscheinlichkeit, dass die Maler, welche dasselbe mit Oel vermischt anwenden, davon nur die geringste Unannehmlichkeit erleiden sollten.

VI.

Ueber die pikrinsalpetersauren Salze.

Von

R. F. Marchand.

(Fortsetzung der in Bd. XXIII. S. 375 abgebrochenen Abhandlung.)

8) *Pikrinsalpetersaures Kupferoxyd.*

Durch Kochen einer wässerigen Auflösung der Pikrinsalpetersäure mit reinem kohlensaurem Kupferoxyd erhält man unter Kohlensäure - Entwickelung eine grünlich - braune Flüssigkeit, welche ohne bedeutende Efflorescenz zu einer krustenartigen Masse an der Luft eintrocknet, die nur Spuren von Krystallisation zeigt. Diese Salzmasse, welche 16,5 Proc. Kupferoxyd enthält, ist keine reine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge eines neutralen und eines basischen Salzes.

Von dem basischen Salze wird die Verbindung befreit durch Auskochen mit absolutem Alkohol. In diesem ist das auch in Wasser ziemlich leicht auflösliche neutrale Salz allein löslich, während das basische zurückbleibt und nun in Wasser für sich gelöst werden kann. Dampft man die alkoholische Lösung vorsichtig im Wasserbade bis zur Krystallhaut ein, so sondern sich in der Flüssigkeit kleine grüne Krystallnadeln von grossem Glanze aus, welche das neutrale Salz darstellen. Die getrennte Mutterlauge liefert stets Krystalle von derselben Zusammensetzung und bildet endlich einen Sirup, der bei starkem Umrühren plötzlich zu einer festen Masse erstarrt.

An der Luft verwittern die Krystalle, was schon Liebig von dieser Verbindung anführt. Einer Temperatur von 110° C. anhaltend ausgesetzt, sintert das Salz zusammen, während es Wasser verliert, und schmilzt nach einiger Zeit zu einer braunen Masse, welche beim Auflösen die ursprünglichen grünen Krystalle liefert.

0,510 Grm. verloren dabei 0,0583 Gr. oder 11,44 Proc. $\dot{H}$. Weiter bis auf 150° erhitzt, nimmt der Gewichtsverlust fortwährend zu, Wasser geht weiter fort, jedoch, wie bei dem früher beschriebenen Barytsalze, immer begleitet von einer kleinen Menge Säure, so dass ein Theil des Salzes sich in ein basisches

umwandelt, indem noch 4—5 Proc. an Verlust entstehen. Noch weiter erhitzt, bildet das Salz ein Gemenge von neutralem und basischem Salze, welches 18 — 24 Proc. Kupferoxyd und darüber enthält. Zuletzt detonirt es mit schwacher Explosion, mit sehr dunkelrother Flamme und unter Entwickelung einer Menge von Rauch, zugleich eine Flüssigkeit bildend, welche mit Boutin's Cyanyl verwandt oder identisch zu sein scheint. Salpetrige Säure, Cyan und Blausäure sind unter den Zersetzungsproducten deutlich wahrzunehmen. Die Analyse wies nach, dass das Salz gleichfalls 5 At. Wasser enthält, eine Menge, welche bei den Pikronitraten gewöhnlich ist.

0,5115 Grm. gaben 0,068 Gr. CuO = 13,29 Proc. CuO.
0,5575 Grm. gaben 0,4970 Gr. CO_2; 0,1255 Gr. H_2O.
24,31 Proc. C, 2,50 Proc. H.

Da das Salz so geneigt ist, salpetrige Säure zu bilden, so fällt der Kohlenstoffgehalt bei der Analyse leicht ein wenig zu hoch aus. Die Zusammensetzung giebt die Formel:

C_{12} =	900,00	23,64	24,31
H_{14} =	87,5	2,30	2,50
N_6 =	525,0	13,79	
O_{18} =	1800,0	47,27	
CuO =	495,5	13,00	13,29
	3808,0	100,00.	

5 At. Wasser betragen 14,77 Proc.; 4 At. hingegen 11,61 Procent.

Das aus dem Alkohol angeschossene und in Wasser umkrystallisirte Salz hat dieselbe Zusammensetzung und zeigt im Verhalten keine Verschiedenheit.

9) *Pikrinsalpetersaures Kobaltoxyd.*

Auf dieselbe Weise wie das so eben beschriebene Kupferoxydsalz wird das Kobaltoxydsalz erhalten, welches gleichfalls zur vollständigen Reinigung in Alkohol umkrystallisirt werden muss. In deutlichen, bestimmbaren, gelblich-braunen Krystallen schiesst es aus der wässrigen Lösung an. Beim Erhitzen zeigt es fast dieselben Eigenschaften wie das Kupferoxydsalz; es verliert jedoch sein Krystallwasser schon bei 100° — 110° C. vollständig unter Schmelzen der Masse. Höher erhitzt, detonirt es

zischend und unter Umherschleudern und Sprühen der Masse mit blendend weissem Lichte.

Das krystallisirte Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,567 Gr. gaben 0,690 Gr. Kobaltoxyd = 12,17 Proc.

0,505 Gr. gaben 0,453 Gr. CO_2 und 0,121 Gr. H_2O.

24,46 Proc. C, 2,66 Proc. H.

Diess führt zu der Formel: $C_{12} H_{14} N_6 O_{18} + CoO$. Es enthält also 5 At. Krystallwasser. Diese betragen 14,87 Proc.

1,307 Gr. verloren bei 110° 0,188 Gr. Aq oder 14,40 Proc.

Die berechnete Zusammensetzung giebt:

CoO	=	469,0	12,40	12,17
C_{12}	=	900,0	23,80	24,46
H_{14}	=	87,5	2,31	2,66
N_6	=	525,0	13,89	
O_{18}	=	1800,0	47,60	
		3781,5	100,00.	

10) *Pikrinsalpetersaures Nickeloxyd.*

Dem Kobaltoxyd sehr ähnlich, jedoch durch eine ausgezeichnet schöne grüne Farbe von diesem sich unterscheidend, erhält man die durchsichtigen, sehr wohl bestimmbaren Krystalle des Nickeloxydsalzes durch Auflösen des kohlensauren Oxyds in freier Säure, Filtriren und Abdampfen. Beim Abdampfen, am besten durch Selbstverdunstung, erhält man in der Mitte der Flüssigkeit die glänzenden, schön ausgebildeten Krystalle von heller grüner Farbe, während am Rande der Schale sich gelblich-braune Efflorescenzen zeigen, die baumartig über das Gefäss weit herauswachsen. Auch der Rand der Flüssigkeit ist mit kaum krystallisirten fadenartigen Massen umgeben. Augenblicklich erkennt man, dass beide Partien des Salzes verschieden sind; sie unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt. Man kann sich sogleich davon überzeugen, indem man das grüne Salz in einem Röhrchen erhitzt, wobei es unter Wasserabgabe sich in die gelbbraune Verbindung umändert. Die grünen Krystalle, welche einen den Uransalzen ähnlichen Dichroïsmus besitzen, sind so unbeständig, dass sie schon beim Liegen an der Luft, wenige Stunden nachdem sie aus der Mutterlauge herausgenommen sind, von selbst, selbst in einer nicht ganz trocknen Atmosphäre, sich in die braune Verbindung umwandeln.

0,487 Gr., welche schon einige braune Flecken enthielten, verloren über Schwefelsäure, wo die Veränderung in sehr kurzer Zeit vor sich geht, 0,037 Gr. Wasser oder 7,60 Proc. Auch in verschlossenen Gefässen tritt dieser Wasserverlust ein; nur in feuchten Gläsern lässt sich das grüne Salz längere Zeit aufbewahren.

Werden die braungewordenen Krystalle bis zu 130° erhitzt, so verlieren sie noch mehr Wasser.

0,546 Gr. gaben dabei 0,064 Gr. Wasser oder 11,72 Proc.

Bis zu 160° — 180° erhitzt, verliert das Salz nun nichts mehr. Dann aber geht wasserhaltige Säure fort, ein basisches Salz bildet sich, das Salz schmilzt, und bald darauf explodirt es mit ziemlicher Heftigkeit und schöner, blendend weisser Flamme.

0,482 Gr. des zu 160° erhitzten Salzes wurden in Wasser gelöst und durch kaustisches Kali gefällt. Ein brauner Niederschlag, welcher nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem frischgefällten Nickeloxyd hatte, entstand. Dieser hielt mit der grössten Hartnäckigkeit pikrinsalpetersaures Kali zurück und konnte von demselben nicht befreit werden. Der Niederschlag wurde nochmals in Salzsäure gelöst und nochmals durch Kali gefällt, wobei ein gelbes, Pikrinsalpetersäure haltendes Waschwasser und ein apfelgrünes Nickeloxyd erhalten wurde. Diess betrug 0,069 Gr. oder 14,11 Proc. NiO.

0,686 Gr., auf dieselbe Weise zerlegt, gaben 0,097 Gr. Nickeloxyd oder 14,14 Proc. Das Salz war bei 130° getrocknet. 0,801 Gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,802 Gr. CO_2 und 0,109 Gr. H_2O.
27,30 Proc. C, 1,50 Proc. H.

Daraus folgt die Zusammensetzung der verschiedenen wasserhaltigen Salze:

$\bar{P}i\,\dot{N}i + 8$ Aq für das grüne Salz,
$\bar{P}i\,\dot{N}i + 5$ Aq für das braune verwitterte Salz,
$\bar{P}i\,\dot{N}i +$ Aq für das bis 160° erhitzte Salz.

Diese Zusammensetzungen geben folgende Zahlen:

1)						
$\bar{P}i$	=	2750	66,75			Gef.
NiO	=	469,6	11,41			
$\dot{H}_8$	=	800,0	21,84	3 At. =	8,19	7,60
		4019,6	100,00.			

2) Pi	=	2750	72,71		Gef.	
NiO	=	469,6	12,42			
5Aq	=	562,5	14,87	4 At. = 11,87	11,72	
		3782,1	100,00.			
3) C_{12}	=	900,0	27,00		27,30	
H_6	=	37,5	1,12		1,50	
N_6	=	525,0	15,75			
O_{14}	=	1400,0	42,00			
NiO	=	469,6	14,13		14,14	14,11
		3332,1	100,00.			

In Alkohol löst sich das Salz sehr leicht und krystallisirt aus der Lösung, im Wasserbade eingedampft, in dunkelbraunen Krystallen, die ein hellbraunes Pulver geben und die erwähnte Zusammensetzung besitzen. Schnell eingetrocknet, bildet das Salz einen grünbraunen Firniss, welcher einige krystallinische Structur zeigt. Nach dem Uebergiessen mit Wasser wandelt es sich, ohne sich darin erst aufzulösen, in die erwähnten wasserhaltigen Verbindungen um mit 5 At. oder 8 At. Wasser, je nachdem man die Menge desselben vermehrt oder vermindert hat. Es wird dabei ganz krystallinisch.

11) *Pikrinsalpetersaures Zinkoxyd.*

Diese Verbindung stellt ausgezeichnet schöne gelbe, durchsichtige Krystalle dar, welche dem zwei- und zweiaxigen Krystallsysteme angehören. Die Bestimmung der Krystallform wird, wie bei fast allen metallischen pikrinsauren Salzen, sehr erschwert durch den Umstand, dass sie an der Luft und selbst im verschlossenen Raume einen Theil des Wassers verlieren und dabei undurchsichtig und trübe werden.

0,725 Gr. des schön krystallisirten, sehr stark und schnell ausgepressten Salzes verloren auf die Weise, dass sie im Exsiccator der trocknen Luft ausgesetzt wurden, 0,058 Gr. Wasser oder 8,00 Proc.

Wird das getrocknete Salz nun erwärmt, so giebt es noch unter 100° noch mehr Wasser ab.

1,548 Gr. verloren in einer Stunde bei 100° 0,147 Gr. Wasser oder 9,3 Proc. Dabei hatte das Salz eine beginnende Schmelzung erlitten. Bis zu 140° weiter erhitzt, stieg der Verlust bis

auf 0,188 Gr. oder 12,14 Proc. Dabei war jedoch ein wenig Säure mit fortgegangen. Das krystallisirte Salz, welches fast noch seinen ganzen Wassergehalt besass, wurde bis auf 140° erhitzt, wobei 1,032 Gr. 0,178 Gr. Wasser oder 17,24 Proc. abgaben.

Wird die Erwärmung weiter gesteigert, so beginnt unter Aufblähen eine lebhafte Wasser- und Säureentwickelung; das Salz detonirt endlich, mit sehr heller Flamme, aber ohne besondere Heftigkeit. Unmittelbar oder in Papier gewickelt in die Lichtflamme gebracht, entzündet es sich und fliegt mit grosser Geschwindigkeit brennend in der Luft umher, starken, schwarzen Rauch dabei ausstossend. In heissem Wasser schmilzt das wasserfreie Salz zu einer braunen Flüssigkeit; wird es mit einem Stabe umgerührt, so erstarrt es zu einer gelben krystallinischen Masse, indem es Wasser aufnimmt. In Alkohol ist das Salz leicht löslich; es lässt sich die Lösung stark eindampfen, ohne zu krystallisiren, so dass es einen dicken Sirup bildet. Wird dann das Gefäss etwas erschüttert, so krystallisirt es, zu vielen durchsichtigen Nadeln erstarrend.

Das im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,8175 Gr. wurden durch kohlensaures Natron niedergeschlagen, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und nochmals gefällt; das Waschwasser hielt Pikrinsalpetersäure, obwohl der erste Niederschlag sehr lange mit heissem Wasser ausgesüsst worden war. Es wurden 0,111 Gr. Zinkoxyd erhalten, oder 13,57 Proc. Versäumt man die Vorsicht, das Oxyd zweimal zu fällen, so bekommt man es stets natronhaltig, jedoch ohne ein constantes chemisches Verhältniss.

0,659 Gr. gaben bei der Verbrennung 0,563 Gr. CO und 0,150 Gr. H_2O oder 23,30 Proc. C, 2,52 Proc. H.

Daraus folgt für die Zinkoxydverbindungen eine ähnliche Reihe wie für die Nickeloxydsalze.

1) $\bar{P}i$ ZnO + 8 Aq, das krystallisirte Salz,
2) $\bar{P}i$ ZnO + 5 Aq, das im Vacuum entwässerte Salz,
3) $\bar{P}i$ ZnO + 2 Aq, das bei 100° getrocknete Salz,
4) $\bar{P}i$ ZnO + 1 Aq, das bis 140° erhitzte Salz.

Die drei Atome, welche das krystallisirte im Vacuum verliert, betragen 8,12 Proc., gefunden 8,00 Proc.; bei 100° verliert das getrocknete Salz 3 At. oder 8,83 Proc., gefunden 9,3 Proc.; bis 140° erhitzt, giebt das im Vacuum getrocknete noch 4 At. ab, oder 11,79 Proc., gefunden 12,14 Proc. Bis zu 140° erhitzt, giebt das krystallisirte Salz 7 At. ab, oder 18,96 Proc. Der Versuch gab nur 17,24 Proc., da ein kleiner Theil des Salzes schon an der Luft verwittert war.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

C_{12}	=	900,0	23,59	23,30
H_{14}	=	87,5	2,29	2,52
N_6	=	525,0	13,76	
O_{18}	=	1800,0	47,17	
ZnO	=	503,0	13,18	13,57
		3815,5	100,00.	

Das bei 140° getrocknete Salz wurde zur Controle analysirt.

0,970 Gr. lieferten 0,139 Gr. Zinkoxyd oder 14,33 Proc.

Demnach enthält dasselbe:

1 At. Säure	2750,0	81,72
1 At. Zinkoxyd	503,0	14,94
1 At. Wasser	112,5	3,34
	3365,5	100,00.

12) *Pikrinsalpetersaures Manganoxydul.*

Die braunen Krystalle, welche dieses Salz darstellen, scheinen gleichfalls 8 At. Wasser zu enthalten, von denen 3 sehr schnell an der atmosphärischen Luft abgegeben werden. Das Salz zeigt ähnliche Erscheinungen wie das Zinkoxydsalz.

0,536 Gr. des lufttrockenen Salzes gaben 0,068 Manganoxyduloxyd oder 0,06326 Gr. Manganoxydul. Diess sind 11,80 Proc. Beim Fällen des Oxyduls muss gleichfalls der Niederschlag noch einmal aufgelöst und dann noch einmal gefällt werden.

Die Formel $\overline{Pi}$ MnO + 5 Aq verlangt 11,83 Proc.

Das bis zu 130° erhitzte Salz wurde analysirt.

0,482 Gr. gaben 0,070 Gr. Manganoxyduloxyd oder 13,50 Proc. Manganoxydul.

0,510 Gr. gaben 0,508 Gr. CO_2 und 0,064 Gr. HO.

27,19 Proc. C, 1,40 Proc. H.

Die berechnete Formel stimmt hiermit wohl überein:

C_{12}	=	900,0	27,20	27,19
H_6	=	37,5	1,13	1,40
N_6	=	525,0	15,87	
O_{14}	=	1400,0	42,32	
MnO	=	446,0	13,48	13,50
		3308,5	100,00.	

13) *Pikrinsalpetersaures Silberoxyd.*

Dieses Salz ist von Dumas und Laurent untersucht worden*). Man erhält es durch Zerlegung des pikrinsalpetersauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd, oder Auflösen des kohlensauren Salzes in freier Säure.

Dumas nimmt das Salz wasserfrei an, indess Laurent ihm 1 At. Wasser zuschreibt, welches bei 100° ausgeschieden würde. Ich fand, dass 0,510 Gr. bei 100° im Vacuum 0,016 Gr. verloren, diess entspricht allerdings 1 At. Wasser. Ausserdem stimmen Dumas's Analysen sehr mit der Zusammensetzung des wasserhaltigen Salzes.

0,420 Gr. gaben mir 0,178 Gr. Chlorsilber oder 31,9 Proc. Ag.

Die Formel kann also für das Salz durch $\overline{Pi}$ AgO + Aq ausgedrückt werden. Sie giebt:

				D. 1.	D. 2.	L.
C_{12}	=	900,0	20,87	21,10	20,98	
H_6	=	37,5	0,87	1,11	0,85	
N_6	=	525,0	12,17			
O_{15}	=	1500,0	34,78			
Ag	=	1350,0	31,31	31,8		31,08
		4312,5	100,00.			

Dumas's Analysen, nach der neuen Zusammensetzung der Kohlensäure berechnet, und Laurent's sind hinzugefügt.

*) Dies. Journ. XXIV. S. 216 und XXV. S. 428.

1 At. Wasser beträgt 2,60 Proc. und gefunden sind 3,13 Proc. Laurent fand 2,20 Proc.

Die Eigenschaften des Salzes sind aus frühern Untersuchungen bekannt.

14) *Pikrinsalpetersaures Bleioxyd.*

Die Verbindungen der Pikrinsalpetersäure mit dem Bleioxyd sind sehr zahlreich. Laurent hat deren drei analysirt, welche er nach der Formel

$$2\ \bar{Pi}\ 3\ PbO + 3\ H_2O$$
$$\bar{Pi}\ 2\ PbO + H_2O$$
$$\bar{Pi}\ 5\ PbO$$

zusammengesetzt fand. Ich habe ausser diesen noch einige andere dargestellt.

1. *Das zweifach-basische Salz.*

Setzt man zu pikrinsaurem Ammoniak neutrales essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein gelber, aus talkähnlichen glänzenden Schüppchen bestehender Niederschlag, welcher durch Erhitzung und durch Schlag sehr heftig explodirte.

0,449 Gr., über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0,3025 schwefelsaures Bleioxyd oder 49,48 Proc. Bleioxyd. Laurent, welcher dieses Salz gleichfalls analysirt hat, fand bei 100° C. einen Verlust von 1,6 Proc.; dieser erreicht nicht ganz ein Aequivalent Wasser, doch stimmt die gefundene Bleioxydmenge mit der Formel $\bar{Pi}$ 2 PbO + HO gut überein. Diese giebt nämlich:

				Gef.	
$\bar{Pi}$	=	2750,0	48,67		
2 PbO	=	2788,0	49,34	49,48	
1 Aq	=	112,5	1,99		1,66
		5650,5	100,00.		

Bis 130° erhitzt, verliert das Salz sein Krystallwasser vollständig.

0,575 Gr., durch Schwefelsäure zerlegt, lieferten 0,393 Gr. schwefelsaures Bleioxyd oder 50,26 Proc. Bleioxyd. Diese Zusammensetzung giebt:

1 $\bar{Pi}$	=	2750	49,68
2 PbO	=	2788	50,32
		5538	100,00.

2. *Das wasserfreie dreibasische Salz.*

Setzt man zu einer heissen concentrirten Auflösung von pikrinsaurem Kali neutrales essigsaures Bleioxyd, dem man ein wenig Ammoniak zugefügt hatte, kochend hinzu, so fällt ein gelbrothes, krystallinisches Pulver nieder, welches sich sehr schwer und fast gar nicht in siedendem Wasser auflöst. Es ist das wasserfreie dreibasische Salz, welches durch den Hammerschlag wie durch Wärme sehr heftig explodirt.

0,635 Gr., bis 130° C. erhitzt, verloren nur 0,006 Gr. Wasser, welches wahrscheinlich nur anhängend gewesen war. Die 0,629 Gr. des getrockneten Salzes gaben, mit Schwefelsäure behandelt, 0,510 Gr. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,3752 Bleioxyd = 59,64 Proc. PbO.

Daraus folgt die Zusammensetzung:

3 PbO	=	4183	60,33
$\bar{\text{Pi}}$	=	2750	39,67
		6933	100,00.

Nimmt man an, dass das Salz 1 At. Wasser enthält, was sich schwer entscheiden lässt, da es nahe der Temperatur, bei der es dasselbe verlieren würde, explodirt, so hat man folgende, näher stimmende Zusammensetzung; das Salz würde dann in 0,635 Gr. an Bleioxyd 0,3752 Gr. enthalten haben, oder 59,30 Proc.

3 PbO	=	4183,0	59,37
$\bar{\text{Pi}}$	=	2750,0	39,14
1 Aq	=	112,5	1,59
		7045,5	100,00.

3. *Das dreifach-basische wasserhaltige Salz.*

Versetzt man das neutrale pikrinsaure Ammoniak mit einer ein wenig angesäuerten Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so bildet sich kein Niederschlag. Setzt man jetzt Ammoniak hinzu, so fällt ein hellgelber Niederschlag, der beim längeren Stehen krystallinisch wird und dann kleine, sehr glänzende, talkähnlich anzufühlende Schuppen darstellt, welche nahe bei 200° explodiren. Durch den Schlag kann die Detonation nur schwierig hervorgebracht werden.

Bei der Analyse des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

0,450 Gr., bei 100° getrocknet, gaben, mit Schwefelsäure behandelt, 0,349 schwefelsaures Bleioxyd, oder 57,2 Proc. Bleioxyd.

0,736 Gr., bei 100° getrocknet, durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen und geglüht, gaben 0,421 Gr. Bleioxyd = 57,2 Proc.

0,534 lieferten bei der Verbrennung 0,246 Gr. $\dot{C}$, 0,044 $\dot{H}$.
12,73 Proc. C, 0,81 Proc. H.

Daraus folgt die Formel $\overline{Pi}$ 3 PbO + 3 HO oder $\overline{Pi}$ PbO,HO + 2 (PbO, HO). Diese giebt:

3 PbO	=	4183,5	57,54
C_{12}	=	900,0	12,38
H_{10}	=	62,5	0,86
N_6	=	525,0	7,22
O_{16}	=	1600,0	22,00
		7271,0	100,00.

4. *Das zwei- und einhalbfach-basische Salz.*

Kocht man die Flüssigkeit, aus welcher das eben beschriebene Salz niedergefallen ist, unter Zusatz von Ammoniak, so fällt ein anderes Salz in sehr geringer Menge nieder. Trennt man den Niederschlag und setzt nach dem Erkalten eine neue Menge von Ammoniak hinzu, so erhält man ein hellgelbes, wasserhaltiges Salz. Das Salz explodirt schon bei 180° sehr heftig, namentlich wenn das Gefäss, in dem es sich befindet, auch nur gelinde erschüttert wird.

0,967 Gr. verloren, bis 170° erhitzt, 6,51 Proc. Wasser, dem sehr wenig Säure mit anhängte. Das Salz wird dabei bräunlichgrün. Mit Schwefelsäure behandelt, gab es 0,688 schwefelsaures Bleioxyd = 52,33 Proc. Bleioxyd.

Daraus folgt die Zusammensetzung 2 $\overline{Pi}$ 5 PbO + 8 $\dot{H}$.

2 $\overline{Pi}$	=	5500	41,14
5 PbO	=	6970	52,13
8 Aq	=	900	6,73
		13370	100,00.

Unter dem Mikroskope erscheint das Salz ganz gleichförmig, in deutlich ausgebildeten Krystallen.

5. *Das fünffach-basische Salz.*

Laurent hat dieses Salz gleichfalls beschrieben. Ich erhielt es beim Vermischen des neutralen essigsauren Bleioxyds mit pikrinsalpetersaurem Ammoniak, dem die 10fache, im Salze enthaltene Menge Ammoniak zugesetzt war. Es fällt dabei das pulverförmige Salz nieder, welches erhitzt nicht detonirt, sondern sprühend zu Bleisuboxyd verbrennt, das sich an der Luft zu Oxyd oxydirt. Ich fand 70,92 Proc. Oxyd darin.

1,378 Gr. des Salzes gaben, bei 140° getrocknet:

0,5002 Gr. Kohlensäure,	0,065 Gr. Wasser.
9,92 Proc. C,	0,52 Proc. H.

Daraus folgt die Formel $\bar{P}i$ 5 PbO.

5 PbO	=	6970	71,71
C_{12}	=	900	9,27
H_4	=	25	0,25
N_6	=	525	5,40
O_{13}	=	1300	13,37
		9720	100,00.

Eine geringe Einmengung eines anderen Salzes liess sich durch das Mikroskop leicht entdecken.

6. *Das Doppelsalz mit essigsaurem Bleioxyd.*

Vermischt man eine siedende, klare Auflösung von pikrinsalpetersaurem Kali mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen unbedeutenden Niederschlag. Filtrirt man die heisse Flüssigkeit von diesem ab, so krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung ein hellgelbes Salz, von dem man noch mehr beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält. Behandelt man das Salz mit Schwefelsäure, so entwickelt sich ein deutlich zu bemerkender Geruch nach Essigsäure. In Wasser gelöst und abgedampft, zerlegt sich das Salz; pikrinsaures Bleioxyd krystallisirt heraus; die Mutterlauge hält essigsaures Bleioxyd.

0,830 Gr. des krystallisirten Salzes verloren, bis 180° erhitzt, 0,035 Gr. Wasser = 4,22 Proc.

0,570 Gr. verloren 0,028 Gr. Wasser, oder 4,9 Proc.

0,789 Gr. des getrockneten Salzes gaben, mit Schwefelsäure behandelt, 0,492 Gr. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,362 Gr. Bleioxyd = 45,88 Proc. PbO.

0,470 Gr. des getrockneten Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,057 Gr. HO und 0,316 Gr. C̈.

1,34 Proc. H, 18,33 Proc. C.

Es folgt hieraus, dass das Salz ein Doppelsalz von pikrinsaurem und essigsaurem Bleioxyd sei, und zwar zusammengesetzt nach der Formel:

$$2\,\bar{P}i\ 3\,PbO + \bar{A}c\,PbO + 8\,Aq.$$

Bei der Temperatur von 180° wird von dem Salze die Hälfte seines Krystallwassers abgegeben = 4,37 Proc., und es bleibt $2\,\bar{P}i\ 3\,PbO + \bar{A}c\,PbO + 4\,Aq$ zurück. Diess besteht aus:

				Gef.
4 PbO	=	5576,0	45,30	45,88
30 C	=	2250,0	18,27	18,33
22 H	=	137,5	1,11	1,34
12 N	=	1050,0	8,52	
33 O	=	3300,0	26,30	
		12313,5	100,00.	

Schunck hat ein ganz ähnliches Salz bei der Chrysolepinsäure beschrieben; ich werde jedoch zeigen, dass die Chrysolepinsäure mit der Pikrinsäure völlig identisch ist, wie es schon früher von Liebig angegeben worden war, und beide Verbindungen nicht als isomerische zu betrachten sind.

Ausser diesen beschriebenen Bleioxydsalzen existiren noch eine Anzahl andere, welche ich jedoch nicht hier anführen will, da ich sie nicht im Zustande der Reinheit zu erhalten vermochte. Durch das Mikroskop waren sie leicht als Gemenge verschiedener Verbindungen zu erkennen.

(Schluss in einem der nächsten Hefte.)

VII.

Ueber die Analyse des Schiesspulvers.

Von

R. F. Marchand.

Das Bedürfniss, die Zusammensetzung des Schiesspulvers mit Genauigkeit auffinden zu können, ist so oft von den Directoren der Pulverfabriken gefühlt worden, dass sich eine grosse Menge von Chemikern bemüht haben, ein Verfahren aufzufinden, welches mit der Gewährung einer grossen Sicherheit besonders auch die der leichten Ausführbarkeit verbände. Die grosse Anzahl von Schiesspulveranalysen, welche ich ausgeführt habe, zeigte mir, dass unter den bereits angegebenen Verfahrungsarten keine sei, welche dieses Erforderniss vollkommen erfüllte, und so wurde ich veranlasst, eine andere Methode aufzusuchen, welche ich hier mittheilen will, da ich glaube, dass sie einige Vorzüge vor den früher angewandten besitze.

Die gebräuchlichste Methode ist die von Gay-Lussac mitgetheilte (*Annales de Chimie et de Phys. T. XVI. p.* 434). Nach dieser trocknet man das Pulver, wäscht aus einer gewogenen Menge den Salpeter aus, verdampft das Waschwasser, schmilzt und wiegt den Rückstand. Um den Schwefel zu erhalten, mischt man 5 Grm. Pulver mit dem gleichen Gewichte *reinen* kohlensauren Kali's, welches wenigstens frei sein muss von schwefelsaurem Kali, reibt dieselben in einem Mörser innig zusammen und fügt sodann noch 5 Grm. Salpeter und 20 Grm. reinen Kochsalzes hinzu, welches man vorher auf Schwefelsäure geprüft hat. Das innige Gemenge setzt man in einem Platintiegel einer anhaltenden Glühhitze aus, bis die Masse weiss geworden ist. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst und durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Die Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum gefällt.

Gay-Lussac schreibt zwei Methoden dieser Fällung vor: entweder die gewöhnliche, nach der man die Chlorbaryum-Lösung in kleinem Ueberschuss in die Salzlösung bringt und den gefällten schwefelsauren Baryt wiegt. Diese hat einige Unbequemlichkeiten, namentlich weil die schwefelsaure Baryterde sich schwer absetzt und leicht durch das Filter geht. Diess vermeidet man

jedoch, wenn man die Flüssigkeit, welche man fällt, recht sauer macht und siedend fällt, auch nach der Fällung das Sieden einige Zeit anhalten lässt. Alkohol hinzuzufügen, wie man vorgeschlagen hat, ist nicht nothwendig.

Beim Glühen des schwefelsauren Baryts ist die durch die Gegenwart des Filters herbeigeführte Unbequemlichkeit sehr gering. Es ist gut, dasselbe vom Niederschlag zu trennen und es für sich zu verbrennen, sodann es mit einem Tropfen Schwefelsäure zu befeuchten und es noch einmal zu glühen, um das eben erzeugte Schwefelbaryum zu zerstören.

Die zweite Methode, welche Gay-Lussac vorzieht, ist die, welche er sehr häufig mit so grossem Vortheil angewandt hat, nämlich die Fällung durch eine gemessene Menge einer Chlorbaryumlösung, deren Stärke genau bekannt ist. Von dieser schüttet man genau so viel in die Flüssigkeit, bis die Schwefelsäure ausgefällt ist. Nähert man sich der Beendigung der Fällung, so setzt man die Chlorbaryumlösung nur noch tropfenweise hinzu, wartet ab, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, und setzt von Neuem einen Tropfen hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. Will man die Operation beschleunigen, so filtrirt man eine kleine Probe ab und prüft diese auf einen etwaigen Schwefelsäuregehalt mit der Probeflüssigkeit. Dasselbe Filter wird während der ganzen Operation benutzt. Man hat, wie Gay-Lussac bemerkt, hierbei nicht zu fürchten, dass die schwefelsaure Baryterde durch das Filter gehen werde; diess geschieht nur, wenn die Flüssigkeit keine Salzlösung mehr enthält. Man kann zu diesem Ende der Flüssigkeit ein flüchtiges Salz, etwa Salmiak oder salpetersaures Ammoniak, hinzusetzen. Die Menge der Schwefelsäure, also auch die des Schwefels, ist gegeben, wenn man die Menge des verwendeten Chlorbaryums kennt, da 152,44 krystallisirtes Chlorbaryum 20,116 Theilen Schwefel entsprechen. Zum Eintröpfeln wendet man am besten eine Pipette an, welche in der Mitte in eine Kugel ausgeblasen ist.

Hat man den Salpeter und den Schwefel bestimmt, so findet man die Kohle durch den Verlust.

Gay-Lussac macht hierbei mit Recht darauf aufmerksam, dass das von Hermbstädt angewandte Verfahren, Pulver auf schmelzenden Salpeter zu werfen, nie ohne Verlust ablaufen könnte.

Dieses von Gay-Lussac angewandte Verfahren ist mit wenigen Veränderungen von den meisten anderen Chemikern befolgt worden.

Wesentlich weicht davon Dumas's Verfahren ab, welches in seinem *Traité de Chimie, appliquée aux arts, T. II. p.* 804 beschrieben ist. Auch er wäscht das Pulver aus, um den Salpeter zu entfernen und zu bestimmen. Den Rückstand, aus Kohle und Schwefel bestehend, mischt er mit Kupferoxyd und verbrennt sie nach Art der organischen Analyse; die Kohlensäure wird gewogen, indem man sie durch Kali absorbiren lässt. Der Verlust stellt den Schwefel dar, während Gay-Lussac umgekehrt die Kohle aus dem Verluste fand. Nur dann aber, sagt Dumas, sei dieser Verlust für Schwefel zu nehmen, wenn die Kohle bei der Darstellung bis zur Glühhitze erhitzt worden wäre. War diess nicht der Fall, und bietet die Kohle ein rothbraunes Ansehen dar, so soll sie eine grosse Menge Ulminsäure enthalten. Diese ist löslich in Alkali. Man kocht daher, nachdem man die Menge des ganzen Kohlenstoffes gefunden hat, das Gemenge von Schwefel und Kohle mit Kali; Schwefel und Ulminsäure lösen sich, die reine Kohle bleibt zurück. Diese bringt man auf's Filter, wäscht sie aus, trocknet sie bei 100° und wiegt sie. Die gefundene Menge wird von der durch die Verbrennung gefundenen Kohle abgezogen und der Rest für Kohle aus der Ulminsäure berechnet. Diese soll 57$\frac{0}{0}$ Kohle enthalten, woraus der Gehalt an Ulminsäure abgeleitet wird. Dieser, zur Kohlemenge gezählt und mit dem gefundenen Salpetergehalt summirt, giebt jetzt im Verlust den Schwefelgehalt.

Ehe ich diese Methoden näher betrachte, will ich noch die von anderen Chemikern vorgeschlagenen Methoden erwähnen, hier jedoch nur bemerken, dass Dumas nicht ganz mit Recht sein Verfahren „*une analyse fort simple*" nennt.

Ein dem Dumas'schen Verfahren ganz ähnliches schreibt De Bruyn vor, in seinen *Voorlezingen over de Artillerie. Eerste Deel, eerste afdeeling, over het bufskruid*, S. 122; nur schreibt er vor, auch den Schwefel- und Kohlerückstand auf ein gewogenes Filter zu bringen und nach dem Trocknen zu wiegen. Uebrigens giebt er an, dass der Salpeter sich nicht völlig auswaschen lasse.

Ure hat nach einem dem Gay-Lussac'schen sehr ähnlichen Verfahren seine Untersuchungen angestellt. (Erdmann's Journal

für technische und ökonomische Chemie, IX. S. 256). Den Salpeter laugt er aus und bestimmt ihn nach dem Abdampfen der Lösung, bemerkt jedoch hierzu, dass durch die bekannte Verflüchtigung mit dem kochenden Wasser ein kleiner *anzurechnender* Verlust entstehe. Wie gross derselbe sein könne, wird nicht angegeben. Den Rückstand, aus Kohle und Schwefel bestehend, filtrirt er auf ein doppeltes Filter, trocknet es bei 100°, nimmt die Differenz beider Filter und findet so die Menge des Rückstandes. Der Schwefel wird mit Kali ausgezogen, die Kohle gewaschen und gewogen; der Verlust giebt den Schwefel. Ure fand, dass man in einer offenen Platinschale, die bis 204° C. auf Oel schwimmend erhitzt wurde, noch nicht die Hälfte des Schwefels abdestilliren konnte.

Auch den Schwefel durch Terpentinöl aufzulösen und von der Kohle zu trennen, gelang nicht, indem das Terpentinöl zu hartnäckig von der Kohle zurückgehalten wurde. Ure fand, dass man, obwohl nicht ohne Schwierigkeit, den Schwefel oxydiren konnte, wenn man ihn mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure digerirte. Hätte er statt dieser Säure Salpetersäure angewandt, so würde er schneller und bequemer zum Ziele gelangt sein. Er fand dabei den sonderbaren Umstand, dass, als er salpetersaure Baryterde in die Lösung des Schwefels hineingoss, kein Niederschlag entstand, und schwefelsaure Baryterde sich erst beim Abdampfen zur Trockniss bildete.

Beim Vermischen der schwefelhaltigen Kalilauge mit Salpeter, Abdampfen und Glühen der Masse fand er, dass sich schweflige Säure bildete, welche durch Zusatz von Salpetersäure entwickelt wurde. Ure giebt zu gleicher Zeit ein Verfahren an, um zu entdecken, ob Knallquecksilber im Schiesspulver enthalten sei; ich werde diese zweckmässige Methode unten anführen.

Ganz auf ähnliche Weise wie Ure, den Schwefel durch Verlust zu bestimmen, verfuhr Marx, dies. Journ. X, 56, und erhielt ziemlich gute Resultate.

Ein Verfahren, welches Dumenil vorschreibt (Kastner's Archiv, VII. 223, auch in dies. Journ. IX. 254), den Salpeter auszulaugen und auf gewöhnliche Weise zu bestimmen, den Schwefel durch 3 Theile Kali auszuziehen und die Lösung mit

4 *

essigsaurem Kupferoxyd zu vermischen, sodann Chlorwasserstof säure hinzuzusetzen, welche das Kupferoxyd, nicht das Schwe kupfer auflöse, und das Schwefelkupfer bei 100° zu trocknen u zu wiegen, ist jedenfalls sehr wenig geeignet, ein genaues Res tat zu erhalten. Die Kohle wird durch das Kali, nach Dumenil eigener Angabe, leicht angegriffen, daher ihre Wägung nicht z Controle dienen kann, und ausserdem soll sich noch während de Behandlung des Schwefels mit Kali so viel Unterschwefels bilden, dass eine Correction, die jedoch nicht weiter angegeb ist, erforderlich wurde. Endlich kann die Wägung des Schw felkupfers niemals mit Genauigkeit ausgeführt werden. Di Methode verdient also keine weitere Berücksichtigung.

Die Trennung des Schwefels von der Kohle kann, nachde man den Salpeter ausgelaugt hat, noch auf mehrere Arten bewe stelligt werden.

Berzelius schreibt (Lehrb. 3te Aufl. Bd. IV. S. 92) folg des Verfahren vor: Man legt das Schwefel- und Kohlegeme in eine Kugel einer doppelten Kugelröhre, leitet, nachdem m sie gewogen, trocknes Wasserstoffgas darüber und erhitzt d Gemenge gelinde, wodurch der Schwefel von der Kohle abdest lirt. Er condensirt sich in der leeren Kugel. Ist der Versu beendet und geht kein Schwefel mehr über, so lässt man d Substanzen erkalten, schneidet die Kugeln von einander ab, wie sie mit dem Inhalt, reinigt sie davon, wiegt sie und erfährt a diese Weise das relative Verhältniss von beiden Substanze Chlor statt des Wasserstoffgases anzuwenden, ist nicht so beque obwohl eine grössere Genauigkeit dadurch zu erreichen is Chlorschwefel geht fort, und die Kohle bleibt rein zurück.

Es ist hierbei sehr schwer zu vermeiden, dass nicht etwa Schwefel verloren geht, indem er durch den Gasstrom mit fort gerissen wird. Wöhler hat deshalb das Verfahren dahin ab- geändert, dass er statt der zweiten leeren Kugel eine weiter Röhre anwandte, in welche er metallisches Kupfer, etwa Dreh- späne, oder sehr dünnes Blech, in Locken geschnitten, brachte.



Kupfer wird, wenn der Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist,
ıen erhitzt, und dann der Schwefel abdestillirt. Er ver-
ch mit dem Kupfer, die Kohle bleibt zurück. Das Ge-
s hineingebrachten Kupfers war bekannt, aus der Ge-
nahme findet man die Schwefelmenge; die Kohle wird
wogen.

st zum Ausziehen des Schwefels aus dem Gemenge mit
ıch von Pelouze Fünffach-Schwefelkalium angewandt
was auch Otto benutzt hat, von Bolley (Journal XXVII.
wefligsaures Natron, und endlich von mir (Journal XIII.
:hwefelkohlenstoff, dem man noch besser eine Auf-
ɔn Schwefelkohlenstoff in Alkohol substituiren kann.

erfahrungsarten von Proust, Meyer und Turte bieten
Angeführten keine besonderen Eigenthümlichkeiten dar.

bisher angeführten Methoden beginnen damit, den Sal-
zulaugen, die Flüssigkeiten abzudampfen und den Rück-
wiegen.

lavon abweichendes Verfahren ist von dem östreichischen
-Offizier Becker angegeben worden. (Jahrb. des K.
chn. Inst. zu Wien, Bd. 17; im Auszug in Erdm. Journ.
u. ökon. Chemie XIV. 323.) Dieser laugt den Salpeter
ı) mit einem Pfund Wasser aus, prüft das specifische Ge-
Lösung durch ein empfindliches Aräometer und findet
Weise den Salpetergehalt.

angeführten Methoden haben sich nun bei der Prüfung,
dieselben unterwerfen musste, um das zweckmässigste
zu der Analyse kennen zu lernen, mehr oder weniger
r gezeigt.

lie beste aller vorgeschlagenen Verfahrungsweisen hat
on Gay-Lussac angegebene bewährt, obwohl auch
ige Unbequemlichkeiten nicht zu verkennen sind, welche
ıuchung zuweilen erschweren können.

estimmung des Salpeters durch Auslaugen und Eindam-
ösung ist zwar offenbar die einfachste, weshalb sie auch
ı fast allen anderen Chemikern befolgt ist und bereits
-Lussac's Vorschrift angewandt wurde; indessen ist
emerken, dass es schwierig ist, den Salpeter vollständig

aus dem Rückstande auszuziehen, namentlich da man, wenn der Rückstand ebenfalls gewogen werden soll, kein siedendes Wasser anwenden darf, welches schon bemerkbare Spuren von Schwefel verflüchtigen würde. Man erhält hierbei eine so bedeutende Menge von Waschwässern, dass die Eindampfung derselben beschwerlich und sehr lange Zeit dauernd ist. Beschleunigt man sie durch Kochen, so ist dabei ein bedeutender Verlust durch Spritzen und Fortführen des Salzes mit dem Wasserdampf nicht zu vermeiden.

Beim Schmelzen des Salzes hat man eine Zersetzung desselben nicht zu befürchten, wenn man mit Vorsicht operirt. Selten wird man vermeiden können, dass der Salpeter nicht schmuzig aussehe, durch mehr oder weniger Staub, welcher während des langen Abdampfens hineinfällt. Endlich mischt sich leicht dem Salpeter ein wenig Kohle bei, welche mit durch das Filter geht, und immer die wenn gleich geringe Menge der Asche, welche in der Kohle enthalten ist.

Noch zu bemerken ist, dass die Schalen, in denen die Abdampfung des Salpeters vorgenommen werden muss, gewöhnlich eine bedeutendere Grösse zu haben pflegen, als dass sie auf den empfindlichen, bei den Chemikern gebräuchlichen Wagen gewogen werden dürften, und dass die grösseren Wagen, denen eine so grosse Belastung nichts schadet, meist nicht so kleine Bruchtheile der Belastung angeben werden, als bei genauen Analysen erforderlich ist.

Die Methode, welche Becker vorgeschlagen hat, kann jedoch noch viel weniger Genauigkeit gewähren, da sie abhängig von thermometrischen Einflüssen ist und die Prüfung durch das Aräometer zwar einfach, doch ohne so grosse Schärfe ist, als bei diesen Analysen erfordert wird. Ich benutzte zur Prüfung des Verfahrens ein sehr genaues Aräometer, an welchem man bequem halbe Tausendtheile der Scala ablesen konnte; sie gaben unmittelbar das specifische Gewicht an, Wasser gleich 1 gesetzt.

In 500 Grm. Wasser löste ich 18 Grm. Salpeter auf und fand das specifische Gewicht am Aräometer

bei 4,8° C. = 1,0225
bei 8,8° C. = 1,0210
bei 12° C. = 1,0205
bei 18,8° C. = 1,0190.

Ich setzte jetzt zu dieser Salpeterlösung 0,5 Grm. Salpeter und fand am Aräometer

bei 1,88° C. = 1,0205.

Es ist also eine wahrnehmbare Aenderung in der Dichtigkeit hervorgebracht worden; diese überschreitet $\frac{1}{1000}$, ist aber bei der Unsicherheit der Ablesung durchaus nicht mit Schärfe festzustellen. Diese Ablesung wird namentlich erschwert durch die feinen Spindeln, welche ein empfindliches Aräometer haben muss, indem die Flüssigkeit an denselben in die Höhe gezogen wird. Die Temperatur-Differenz, welche zwischen den Beobachtungen stattfinden kann, muss gleichfalls in Rechnung gebracht werden, wie man aus den oben angeführten Zahlen sieht, und diess ist für jedes Aräometer ganz verschieden. Diese geringe Abweichung im specifischen Gewichte wird nun in der That erst durch eine Differenz im Salpetergehalte des Schiesspulvers von 2 Proc. hervorgebracht.

In der von Becker vorgeschlagenen Art und Weise kann also das Verfahren nicht ausgeführt werden; es muss wenigstens wesentliche Modificationen erleiden.

Was die Bestimmung des Schwefels betrifft, so ist die von Gay-Lussac vorgeschlagene gleichfalls unter den angeführten die am meisten zu empfehlende. Sie hat nur einige Nachtheile, von denen der bedeutendste der sein möchte, dass leicht ein kleiner Verlust eintreten kann beim Beginnen des Glühens im Tiegel. Ich habe bei allen Analysen, die ich selbst ausgeführt habe, und bei allen, die von verschiedenen Personen in meinem Laboratorium angestellt wurden, beim anfangenden Glühen einen deutlichen Geruch wahrgenommen, welchen ich dem Entweichen einer Schwefelverbindung zuschreibe. Je inniger die Masse gemischt wird, desto weniger ist der Geruch wahrzunehmen; ihn ganz zu verbannen, ist, wie mir scheint, nicht möglich. Es ist nicht wahrscheinlich, dass der hierbei eintretende Verlust bedeutend sei, und ich habe bei den sonst gut ausgeführten Analysen hierbei immer nahe die gesuchte Menge Schwefel gefunden.

Ein Fehler entgegengesetzter Art, der aber sehr wohl zu vermeiden ist, kann durch ein nicht hinreichendes Auswaschen des Niederschlages von der schwefelsauren Baryterde entstehen. Diesen Uebelstand, wie die Unbequemlichkeit beim Filtriren, um-

geht man, wenn man das Gay-Lussac'sche Verfahren mit der Pipette anwendet, welches freilich auch Vorsicht und Geduld erfordert. Es ist dasselbe kurz oben berührt worden, ich werde unten noch einmal darauf zurückkommen.

Es ist um so wichtiger, den Schwefel genau zu bestimmen, da ein Verlust desselben sich mit auf die Berechnung der Kohle ausdehnt, wenn dieselbe nicht direct bestimmt wird, was, wie wir sehen werden, nicht ohne grosse Schwierigkeiten ausgeführt werden kann.

Wenn man den Schwefel nicht als Schwefelsäure bestimmen will, in welchem Falle man eine besonders abgewogene Menge des Pulvers anwenden kann, was ein grosser Vortheil ist, da man dann unabhängig von jedem bei dem Salpeterauslaugen möglicher Weise eintretenden Verluste ist, so ist es nothwendig, das Gemenge von Kohle und Schwefel zu wiegen. Man schreibt fast allgemein vor, die Substanz vorher bei 100° zu trocknen. Es ist unmöglich, dass hierdurch nicht ein Verlust an Schwefel eintrete, da man schon durch den Geruch den entweichenden Schwefel wahrnehmen kann. Eben so wenig darf man das zu analysirende Pulver bei 100° trocknen, da hier derselbe Uebelstand eintreten würde.

Das Trocknen darf in beiden Fällen nur im Vacuum über Schwefelsäure geschehen. Es ist nun die Frage, ob die Trocknung hier vollständig vor sich gehe? Die Hygroskopie der Kohle übertrifft so weit die des gepulverten Schwefels, dass es nur erforderlich war, die Kohle in dieser Beziehung zu prüfen. Wenn es gelang, die Kohle selbst auf diesem Wege völlig zu trocknen, so konnte man dasselbe von einem Gemenge von Kohle und Schwefel mit Sicherheit voraussetzen.

Es wurde zu diesem Versuche Kohle genommen, wie sie aus dem Zerkleinerungsapparate auf den Pulvermühlen gewonnen wird, und eine Quantität in einem sehr gut verschlossenen Platintiegel geglüht. Der noch glühende Tiegel wurde sofort unter eine Glocke mit Schwefelsäure gebracht und dort erkalten gelassen. Darauf wurde sein Gewicht bestimmt, was ohne Schwierigkeiten geschehen konnte. Der Deckel wurde vom Tiegel abgenommen, dieser in eine feuchte Atmosphäre gebracht, wo er schnell sein Gewicht bedeutend vermehrte, und darauf mit destillirtem Wasser befeuchtet. Jetzt wurde der Tiegel mit abgenommenem Deckel unter

die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht und darunter lange Zeit gelassen. Das Resultat, welches sich hierbei ergab, war folgendes:

Das Gewicht der Kohle betrug 2 Grm. Nach sieben Stunden war das Wasser bis auf 7 Milligrm. daraus entfernt. Nach abermals 10 Stunden waren nur noch 2 Milligrm. darin zurückgehalten. Nach 10 Stunden hatte das Gewicht des Wassers sich bis auf $1\frac{1}{2}$ Milligrm. vermindert, bei noch einmal 10 Stunden langem Verweilen im Vacuum bis auf $\frac{3}{4}$ Milligrm.

Die Temperatur, bei welcher dieser Versuch angestellt wurde, war sehr niedrig (+ 6 — 7° C.); ist sie höher (12 — 16° C.), so geht die Austrocknung bedeutend schneller. Es ist hierdurch bewiesen, dass die Kohle wirklich im luftleeren Raume das Wasser, welches sie hygroskopisch aufgenommen hat, wieder abgeben kann. Diese interessante Thatsache wird unsere Aufmerksamkeit noch einmal später auf sich ziehen. Hier genügt es, gezeigt zu haben, dass man ein Gemenge von Schwefel und Kohlepulver auf die angegebene Weise trocknen könne. Durch einige andere Versuche fand ich, dass diese vollständige Austrocknung nicht unter einer gewöhnlichen Glocke über Schwefelsäure vor sich geht; hier ist die Tension des Wasserdampfes zu gering. Es wurden 2,8 Grm. Kohle, wie oben trocken gewogen, mit Wasser befeuchtet. Nach 4 Tagen waren noch 50 Milligrm. Wasser zurückgehalten, und nach abermals 3 Tagen hatte sich durchaus keine Gewichtsabnahme gezeigt.

Die Methode, den Schwefel von der Kohle zu scheiden, welche Berzelius angewandt und Wöhler etwas modificirt hat, lässt sich mit einiger Genauigkeit nur nach des Letzteren Verfahren ausführen. Dennoch habe ich dieselbe niemals ganz scharf gefunden, und zwar, indem verschiedene Fehlerquellen dabei stattfinden können. Es ist schwierig, genau das Gewicht der in die Röhren gebrachten Substanz zu bestimmen, da die Hygroskopie der Kohle so bedeutend ist, dass sie im Augenblicke, wo sie an die Luft kommt, schon bemerkbare Wassermengen condensirt. Wenn man hierauf nicht ganz besonders Rücksicht nimmt, so begeht man einen sehr bemerkbaren Fehler. Man muss dabei folgendermaassen verfahren. Ist das Pulver vollständig mit Wasser ausgezogen und somit der Salpeter entfernt, so filtrirt man das

Gemenge von Kohle und Schwefel auf ein bei 100° getrocknetes Filter und bringt dieses in das Vacuum über Schwefelsäure, indem man es in einen sehr dicht verschliessbaren Platintiegel mit übergreifendem Deckel legt. Mehrere Tage lässt man die Mischung im Vacuum verweilen, wobei man Sorge trägt, dass die Glocke auch wirklich immer luftleer sei. Das Evacuiren muss anfangs namentlich immer langsam geschehen, indem sonst ein Verstäuben unvermeidlich ist. Nach mehreren Tagen kann man das Gemenge als trocken ansehen. Man bedeckt den Tiegel mit dem Deckel so schnell als möglich und wiegt ihn. Sodann bringt man ihn, mit dem Deckel verschlossen, in das Vacuum zurück und lässt ihn noch einen Tag darin stehen. Bei der wiederholten Wägung darf er sein Gewicht nicht verändert haben. Hat er noch abgenommen, so wird er von Neuem in das Vacuum gebracht.

Hierdurch erfährt man die Menge der Kohle und des Schwefels, wenn das Gewicht des Filters abgezogen ist. Diese gefundene Menge muss mit der bei dem Ausziehen und Wägen des Salpeters übereinstimmen. Will man diese Controle nicht anwenden, so kann man diese mühevolle und langweilige Operation sparen, was jedoch auch sonst noch von Nachtheil sein kann.

Man kann dann nämlich die Schwefel- und Kohlemenge nur relativ erfahren, das Verhältniss, in welchem beide zu einander stehen, aber niemals absolut, man hat also gar keine Garantie für die Richtigkeit des Versuchs.

Von dem auf angeführte Weise getrockneten Gemenge bringt man so viel wie möglich in eine gewogene Kugelröhre, deren Endröhre ziemlich weit sein muss (s. ob.). Das Filter mit dem anhaftenden Rest wird in das Vacuum zurückgebracht und wie vorher getrocknet, dann gewogen. Der Gewichtsunterschied giebt die Menge der Mischung, welche in die Röhre gebracht worden ist. Wollte man diese in der Röhre wiegen, so würde man ein zu grosses Gewicht erhalten, indem schon viel Wasser mit hineingegangen sein würde.

Vorher, ehe man die Kugelröhre mit der Mischung anfüllt, kann man eine gewogene Menge Kupferblech, in dünne Locken geschnitten, in das weite Endrohr bringen. Das Blech muss vorher ausgeglüht und dann sehr sorgfältig von anhängendem Oxyde gereinigt sein. Versäumt man das Ausglühen, so erhält man

einen Fehler durch die Zersetzung des vom Walzen her anhaftenden Oeles. Man zerlegt nun die Mischung, wie oben beschrieben, durch Hitze, indem man Wasserstoff darüber fortstreichen lässt. Man darf natürlich erst erhitzen, wenn der Wasserstoff alle atmosphärische Luft verdrängt hat. Dann ist zuerst das Kupfer schwach zu erhitzen, und darauf der Schwefel darüber hinzutreiben. Hat man nicht genug Kupfer angewandt, so entweicht Schwefel. Man wiegt nach beendeter Operation die Röhre mit Schwefelkupfer, nachdem man die Kohle sorgfältig herausgeschafft hat. Zu diesem Ende zerschneidet man am besten die Röhre unmittelbar an der Kugel.

Es ist sehr zweckmässig, nach beendetem Versuche die Wasserstoffatmosphäre durch trockne Luft zu verdrängen und den ganzen Apparat zu wiegen. Das Gewicht, welches man findet, muss mit dem bekannten der Röhre, des Kupfers und des Gemisches übereinstimmen. Ich gestehe, dass ich diese Uebereinstimmung niemals völlig gefunden habe, und schiebe die Ursache davon darauf hauptsächlich, dass man die Kohle heftiger erhitzt, als sie bei ihrer Darstellung erhitzt worden ist, so dass sie dadurch eine Zersetzung erleidet, welche Verlust herbeiführt.

Ein anderer Fehler könnte dadurch herbeigeführt werden, wenn Schwefel bei der Kohle zurückbleibt. Obwohl der Schwefel für sich leicht durch Destillation fortgeschafft werden kann, so hängt derselbe doch sehr hartnäckig der Kohle an. Proust giebt schon an, dass man in einer Retorte Kohle und Schwefel nicht durch Glühen völlig trennen könnte, und wenn man auch nicht annehmen will, dass sich hier ein besonderes Hyposulfid bilde, so zeigt der Versuch doch die Richtigkeit der Proust'schen Angabe. Bei einem Versuche, in welchem das Gemenge in einer kleinen Retorte über $\frac{1}{2}$ Stunde der stärksten Hitze auf der Berzelius'schen Lampe ausgesetzt war, gaben 600 Milligrm. Kohle 110 Milligrm. schwefelsauren Baryt, oder es hielt die Kohle $2\frac{1}{2}$ Proc. Schwefel. Ausserdem bemerkt man, auch bei vorsichtig geleitetem Versuche, gewöhnlich einen unangenehmen Geruch des entweichenden Wasserstoffgases, welcher ihm sonst nicht eigenthümlich ist. Um zu sehen, ob im Wasserstoffstrome aller Schwefel von der Kohle abdestillirt werden könnte, wurden 0,400 Grm. auf diese Weise vom Schwefel befreiter Kohle mit Salpetersäure, der Chlorwasserstoffsäure und dann rauchende Salpetersäure

zugesetzt wurden, behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit lieferte 5 Milligrm. schwefelsaure Baryterde, also ungefähr $\frac{1}{2}$ Milligrm. Schwefel, welcher offenbar dadurch zurückgehalten worden war, dass das Kali der Asche sich mit dem Schwefel vereinigt hatte, indem bei der Salpeterauslaugung noch ein Theil der Asche in der Kohle zurückgeblieben war. Der hierdurch entstehende Fehler ist, wie man sieht, so klein, dass er unmerklich wird.

Die anderen Methoden, den Schwefel von der Kohle zu trennen, durch Auflösen des Schwefels und Abfiltriren der Lösung, sind, wenigstens zum Theil, nicht hinreichend genau. Geschieht das Ausziehen durch schwefligsaures Natron, wie Bolley vorgeschlagen, so erhält man ein sehr wenig genaues Resultat, wie mir eine Anzahl von Versuchen zeigten. Auch Herr Werther, welcher diese Methode prüfte, hat dabei durchaus unrichtige Zahlen erhalten. Es liegt diess vermuthlich darin, dass die Kohle von dem Salze eine nicht unbeträchtliche Menge aufnimmt und es sehr hartnäckig zurückhält. Es ist diess wahrscheinlicher, als dass Schwefel in bedeutender Quantität zurückbliebe. Nicht anders ist der Erfolg beim Ausziehen des Pulvers mit Fünffach-Schwefelkalium, so dass diesem in jedem Falle das Schwefelammonium vorzuziehen sein würde. Bei dieser Methode, wie bei der von mir angewandten mit Schwefelkohlenstoff, hat man jedoch wieder die Unbequemlichkeit mit dem Wiegen der vorher getrockneten Kohle, obwohl man hier dieselbe erwärmen kann. Von der Art und Weise, diese Methode auszuführen, s. u.

Wir haben endlich noch die von Dumas vorgeschlagene Methode zu beleuchten.

Dumas verbrennt den Rückstand des mit Wasser ausgezogenen Pulvers mit Kupferoxyd und berechnet aus der aufgefangenen Kohlensäure den Kohlenstoff, findet durch Abzug den Schwefel. Dieses Verfahren ist so unrichtig wie möglich. Erstens kann sich beim Verbrennen des Schwefelgemisches schweflige Säure bilden, obwohl diese, wie Jordan (Journal XXVIII. 222) gezeigt hat, sich nur leicht bildet, wenn Kupferoxyd nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Dennoch darf man nicht versäumen, die schweflige Säure, die sich möglicher Weise bilden könnte, durch Bleisuperoxyd vor der Kohlensäure aufzufangen. Ferner ist es aber durchaus unrichtig, die Kohle in dem Schiesspulver als Kohlenstoff zu betrachten, da sie, auch noch so heftig

geglüht, immer Wasserstoff und Sauerstoff zurückhält, wie ich an einem anderen Orte gezeigt habe und wie schon Berthollet gefunden hatte*).

Eben so unrichtig ist es, die sogenannte Humussäure durch Kali mit dem Schwefel zugleich ausziehen zu wollen und den Rückstand jetzt als Kohle anzusehen. Diese ungelöste Substanz enthält immer noch Wasserstoff und Sauerstoff, und die in Kali lösliche Masse hat in keinem Falle die Zusammensetzung der Humussäure, die überdiess auch nicht, wie dort, freilich zu einer Zeit, als man über die Humussäure so gut wie nichts wusste, angegeben ist, 57 Proc. Kohle enthält**).

Man sieht, dass sämmtliche früher angegebene Methoden nicht ganz frei von Ausstellungen sind, und dass es keine überflüssige Arbeit sein möchte, andere Methoden aufzufinden, welche nicht die Blössen darbieten, welche, wie ich glaube, im Vorstehenden aufgedeckt worden sind.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die Untersuchung eine möglichst einfache sein muss, damit sie leicht und schnell ausgeführt werden könne; doch ist es unmöglich, sie so zu vereinfachen, dass auch ungeübte Personen sie mit Sicherheit ausführen könnten. Die einfachsten Operationen bei chemischen Untersuchungen, z. B. das Filtriren, Verbrennen der Filter, wollen erlernt sein und werden, wenn sie schlecht und nicht mit gehöriger Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgeführt werden, die ganze Untersuchung scheitern lassen. Gute Analysen werden nur von geübten Personen und von diesen oft mit Leichtigkeit vollendet. Ungeübte werden sie mit vieler Mühe dennoch schlecht ausführen.

---

*) Gilb. Ann. XXXIV. 408.

**) In einer besonderen Abhandlung über die Verkohlung des Holzes werde ich auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

(Fortsetzung folgt.)

VIII.

Ueber die Entschwefelung der Metalle im Allgemeinen, angewandt auf die Bereitung der Schwefelsäure, und besonders über die Entschwefelung des Antimonoxyds.

Von

Rousseau.

(Auszug des Verfassers.)

(*Compt. rend. XVII.* 20. *Nov.* 1843. *p.* 1173.)

Das wichtige Interesse, welches sich an die glückliche Anwendung knüpft, welche de Ruolz von dem Antimonoxyd gemacht hat, indem es das kohlensaure Bleioxyd in allen industriellen Anwendungen ersetzt, bewegt mich, die Resultate mitzutheilen, zu welchen ich hinsichtlich der Entschwefelung der Metalle gelangt bin, und besonders die Details der Methode, welche de Ruolz selbst als eine Ergänzung zu seiner schönen Idee angegeben und welcher er den Vorzug gegeben hat, wegen ihrer leichten Ausführung in der Praxis.

Bis jetzt besteht das einzige Mittel, welches die Metallurgie angewandt hat, um den Schwefel von den verschiedenen Metallen zu trennen, in einem mehr oder weniger anhaltenden Rösten; aber wie auch die Operation ausgeführt werden mag, die Trennung dieser Elemente ist doch niemals vollkommen.

Es giebt noch eine andere Art der Entschwefelung, durch welche man mittelst Sauerstoff zu gleicher Zeit das Metall und den Schwefel oxydirt und so das Schwefelmetall in ein Sulfat verwandelt. Alle Chemiker wissen nämlich, dass man nur die schwefelhaltigen Mineralien der Einwirkung der atmosphärischen Luft auszusetzen braucht, um so eine langsame Verbrennung der Elemente zu bewirken und dem Schwefel wie dem Metall den Sauerstoff mitzutheilen, welcher nothwendig ist, um ein Sulfat zu erzeugen. Der Verlust an Zeit und alle die Unannehmlichkeiten, welche diese Methode mit sich führt, haben sie mit Recht aus den metallurgischen Operationen verbannt. Durch die Beobachtung

dieser einfachen und natürlichen Thatsache, dass man allemal, wenn man bei Anwendung einer passend geleiteten Temperatur die normalen Bedingungen mit einander vereinigt, unter deren Einfluss eine chemische Wirkung nur langsam in der Natur von Statten geht, denselben Zweck in kürzerer Zeit erreichen kann, bin ich veranlasst worden, zu untersuchen, von welcher Art die gleichzeitige Wirkung von Luft und von Wasser sein möchte bei einer mehr oder weniger erhöhten Temperatur. Folgendes sind die Resultate, die ich erhalten habe, nicht allein bei Versuchen im Laboratorium, sondern auch bei Anwendung von Massen von mehreren tausend Kilogrammen.

Aller Schwefel wird in schweflige Säure verwandelt und das Metall bleibt in dem Zustande des *vollkommen entschwefelten* Oxyds zurück, mit der merkwürdigen Eigenschaft bei den Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen und dem Kupfer, dass Fragmente, indem sie ganz ihre ursprüngliche Form beibehalten, ihr Volumen sehr vermehren, sie sind, so zu sagen, molecülweise (*moléculairement*) durchgraben, auch fallen sie bei dem geringsten Druck aus einander. Wenn man das schwefligsaure Gas aufsammeln und zur Fabrication von Schwefelsäure verwenden will, so braucht man nur den Apparat, worin das Mineral verbrannt wird, mit den Bleikammern in Communication zu setzen; sodann bringt man durch den Zug der Schornsteine, welcher leicht zu reguliren ist, den nöthigen Luftwechsel hervor.

Nach diesen Resultaten kann man also, um den Schwefel oder die Metalloxyde zu gewinnen, einestheils die in gewissen Gegenden so reichlich vorhandenen Schwefelkiese anwenden, und ausserdem, welches jedoch mit weit mehr Kosten verbunden ist, die an Metall armen Mineralien, die aber reich sind an Schwefel, wie gewisse Schwefelverbindungen des Kupfers, bei denen das zu umständliche Rösten das Ausschmelzen verhindert.

Das Vorhergehende genügt, um den Vorzug zu rechtfertigen, welchen de Ruolz dieser Methode gegeben hat, um das Antimonoxyd darzustellen bei Anwendung des rohen in der Natur vorkommenden Schwefelantimons. In der That ist das auf diese Weise erhaltene Antimonoxyd von dem schönsten Weiss und befindet sich in dem Zustande eines unfühlbaren Pulvers; auch kann es unmittelbar in der Malerei verwendet werden, ohne dass erst

eine Pulverisation oder ein Zerreiben desselben nöthig wäre. Diese Substanz, auf diese Art erzeugt unter dem Einflusse des Wasserdampfes, ist natürlich zu einem solchen Grad von Feinheit gebracht, dass es unmöglich ist, dieselbe auf irgend eine andere Weise zu erlangen. Endlich ist das Wichtigste, dass diese Bereitungsart den grösseren Theil der nachtheiligen Einflüsse auf die Gesundheit verschwinden lässt, wenn überhaupt die Verflüchtigung von Antimonoxyd solchen Einfluss haben sollte, obgleich übrigens eine lange und hinlänglich constatirte Erfahrung diese Vermuthung zurückweist.

Literatur.

Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. Von G. J. Mulder, Prof. a. d. Universität zu Utrecht. Mit eigenen Zusätzen des Verf. für diese deutsche Ausgabe seines Werkes. Erste Liefrg. Braunschweig, Druck u. Verlag von F. Vieweg u. Sohn. 1844.

Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. 2. Deel. 2. 3. Stuck. Rotterdam, H. A. Kramers. 1843—1844.

Ueber die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen, oder Beantwortung der Frage: Sind die anorganischen Elemente, welche sich in der Asche der Pflanzen finden, so wesentliche Bestandtheile des vegetabilischen Organismus, dass dieser sie zu seiner völligen Ausbildung bedarf, und werden sie den Gewächsen von Aussen dargeboten? Eine in Göttingen im Jahre 1842 gekrönte Preisschrift, nebst einem Anhange über die fragliche Assimilation des Humusextractes. Von Prof. Dr. A. F. Wiegmann und L. Polstorff. gr. 8. Velinpap. geh. 8 gGr. Braunschweig, bei Vieweg und Sohn.

IX.

Jeber die Verbindungen, welche durch Einwirkung des Broms auf spiroylige Säure entstehen.

Von

Carl Heerlein.

Herr Professor Löwig vermuthete, dass das Anderthalb-bromspiroyl ein Gemenge aus Einfach- und Doppelt-Bromspiroyl ei, und hatte daher die Güte, mich zu veranlassen, unter seiner peciellen Anleitung im chemischen Laboratorium folgende Veruche anzustellen, welche die erwartete Vermuthung auch vollommen bestätigten.

Wenn man zu einer Auflösung von spiroyliger Säure in Waser so lange eine wässerige Bromlösung setzt, bis die Farbe des roms nicht mehr verschwindet, so entsteht ein weisser, flockier, krystallinischer Niederschlag, während zugleich leichtere locken auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Der rhaltene Niederschlag schmilzt zu einer Masse zusammen, wenn ie Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt wird, und kann zuleich von dem überstehenden Fluidum getrennt werden, in welhem sich Bromwasserstoffsäure befindet. Nach dem Erstarren vurde die erhaltene Masse in Weingeist gelöst und die Lösung er freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Krystalle, welche ich zuerst ausschieden, wurden von der Mutterlauge getrennt und dieselbe abermaligen Krystallisationen unterworfen.

Die zuerst erhaltenen Krystalle gaben folgende Resultate:

A) 0,495 Gr. Substanz wurden in etwas Kalilauge gelöst, die Lösung abgedampft und in einem Platinschälchen erhitzt; noch ehe dasselbe glühte, wurde in der Masse ein vollständiges Glühen beobachtet; der verkohlte Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure schwach übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das erhaltene Bromsilber wog nach dem Schmelzen 0,662 Gr. = 0,277 Gr. Brom. 100 Theile der Verbindung enthalten demnach 55,95 Brom.

B) 0,180 Gr. Substanz gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,247 Gr. Bromsilber = 57,61 Brom.

C) 0,340 Gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chr saurem Bleioxyd:

0,367 Gr. Kohlensäure = 29,41 Proc. Kohlenstoff
und 0,059 - Wasser = 1,95 - Wasserstoff.

D) 0,472 Gr. Substanz gaben:

0,513 Gr. Kohlensäure = 29,63 Proc. Kohlenstoff
und 0,090 - Wasser = 2,11 - Wasserstoff.

E) 0,420 Gr. Substanz gaben:

0,452 Gr. Kohlensäure = 29,35 Proc. Kohlenstoff
und 0,068 - Wasser = 1,79 - Wasserstoff.

Diess entspricht folgender Formel: $C_{14} H_4 O_4 Br_2$.

			Gefunden.	
14 At. C	= 84,00	30,34	29,41	29,63
4 - H	= 4,00	1,44	1,95	1,79
4 - O	= 32,00	11,56		
2 - Br	=156,78	56,64	57,61	55,95
		99,98.		

Die später erhaltenen Krystalle gaben folgende Resultate:

A) 0,334 Gr. Substanz gaben 0,435 Gr. Bromsilber = 54, Brom.

B) 0,410 Gr. Substanz lieferten 0,502 Gr. Bromsilber 51,39 Brom.

C) 0,200 Gr. Substanz gaben 0,250 Gr. Bromsilber = 52, Brom.

Ferner wurden von den Krystallen C erhalten von 0,420 Substanz:

0,452 Gr. Kohlensäure = 29,35 Kohlenstoff
und 0,068 - Wasser = 1,80 Wasserstoff.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass, wenn eine wässer Lösung von Brom in hinreichender Menge zu einer gleichen spiroyliger Säure gesetzt wird, hauptsächlich Zweifach-Br spiroyl sich bildet und dass die geringeren Quantitäten Br welche in den spätern Krystallisationen gefunden wurden, eingemengtem Einfach-Bromspiroyl herrühren.

Wird zu einer weingeistigen Auflösung von spiroyliger Sä Brom nicht im Ueberschusse gesetzt und dann das Gemenge gleich mit vielem Wasser verdünnt, so fällt im Anfange ein ha

ähnlicher Körper nieder, welcher aber sogleich fest wird, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen Flocken herum. Die zu Boden gefallene Masse wurde in Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Krystallisation überlassen. Auch hier wurden die zuerst abgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt und überhaupt wie bei der vorigen Verbindung verfahren.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

A) 0,398 Gr. Substanz gaben 0,370 Gr. Bromsilber, entsprechend 39,03 Brom.

B) 0,332 Gr. Substanz lieferten 0,320 Gr. Bromsilber, entsprechend 40,46 Brom.

C) 0,220 Gr. Substanz lieferten 0,205 Gr. Bromsilber, entsprechend 39,12 Brom.

D) 0,200 Gr. Substanz lieferten 0,188 Gr. Bromsilber, entsprechend 39,46 Brom.

E) 0,200 Gr. Substanz lieferten 0,190 Gr. Bromsilber, entsprechend 39,19 Brom.

$C_{14} H_5 O_4 Br.$

Das Einfach-Bromspiroyl besteht aus:

14 At.	C	=	84,00	42,12
5 -	H	=	5,00	2,50
4 -	O	=	32,00	16,04
1 -	Br	=	78,39	39,31
				99,97.

Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung von spiroyliger Säure so lange Brom, bis dasselbe nicht mehr verschwindet, oder löst man die so eben beschriebene, durch Wasser ausgefällte Masse in Weingeist auf und fügt zu dieser weingeistigen Auflösung noch einen Ueberschuss von Brom, so erwärmt sich das Ganze und nach dem Erkalten scheiden sich gelbliche Krystalle aus, welche folgendes Resultat lieferten:

0,360 Gr. Substanz gaben 0,494 Gr. Bromsilber = 57,61 Brom.

Diess entspricht also der Formel des Doppelt-Bromspiroyls.

Die Krystalle des Doppelt-Bromspiroyls haben eine gelbliche Farbe, sind sehr lang, schmelzen leicht auf dem Wasserbade und besitzen einen eigenthümlichen benzoëartigen Geruch; in Wasser gänzlich unauflöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Auflösung entfärbt Lakmus und Indigo

vollständig, und lässt man dieselbe auf Papier eintrocknen, so wird dasselbe ganz mürbe und leicht zerreiblich; unter dem Mikroskope erscheinen sie als quadratische Säulen.

Das Einfach-Bromspiroyl hat im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, auch ist die Krystallform die gleiche, nur sind die Krystalle kleiner und haben in Masse mehr ein wollenartiges Ansehen.

Das Verhalten dieser Verbindungen, namentlich zu Farbstoffen, so wie das Erglühen, wenn man sie mit Kali erhitzt, machen es sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindungen eine Sauerstoffverbindung des Broms enthalten. Bezeichnet man die spiroylige Säure mit $C_{14} H_5 O_3 + HO$, so könnte die Einwirkung des Broms bei der Bildung von Einfach-Bromspiroyl darin bestehen, dass das Hydratwasser unter Bildung von unterbromiger Säure und Bromwasserstoffsäure zersetzt werde und die erstere mit der wasserfreien spiroyligen Säure sich verbinde. Die Formel wäre demnach:

$$C_{14} H_5 O_3 + Br\,O.$$

Das Doppelt-Bromspiroyl könnte bezeichnet werden als:

$$C_{14} H_4 \begin{cases} O_3 \\ Br \end{cases} + Br\,O.$$

Sowohl Einfach- als Doppelt-Bromspiroyl verhalten sich ganz wie gepaarte Säuren und verbinden sich ohne Zersetzung mit den Basen, wie diess früher bekannt war.

Verhalten des Schwefelwasserstoffes zu dem Einfach- und Doppelt-Bromspiroyl.

Wird eine weingeistige Auflösung von Einfach-Bromspiroyl zum Kochen erhitzt und in dieselbe ein anhaltender Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so ändert sich die Farbe nach und nach in eine röthliche um, ohne dass jedoch im Geringsten eine Ausscheidung von Schwefel stattfindet. Wird zu der Auflösung von Bromspiroyl noch etwas Ammoniak gesetzt, so geht die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes schneller von Statten. Wasser scheidet aus der Lösung einen braunen harzähnlichen Körper aus, welcher mehrmals in Weingeist aufgelöst und jedesmal wieder durch Wasser aus der Lösung abgeschieden und zuletzt auf dem Wasserbade vollkommen eingetrocknet wurde. Die anfangs zähe Masse wird zuletzt völlig spröde und zerreiblich,

zeigt keine Spur von Krystallisation, schmilzt etwas über 100°, ist nicht flüchtig und zersetzt sich in höherer Temperatur bei abgehaltener Luft unter Bildung schwefelhaltiger brenzlicher Stoffe. In Aetzkali ist sie auflöslich, und setzt man zu der Auflösung eine Säure, so entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff, während ein Körper von gleichem Ansehen wie zuvor abgeschieden wird.

A) 0,430 Gr. Substanz gaben:
0,638 Gr. Kohlensäure = 40,46 Kohlenstoff
und 0,131 - Wasser = 3,38 Wasserstoff.

B) 0,446 Gr. Substanz lieferten:
0,650 Gr. Kohlensäure = 39,73 Kohlenstoff
und 0,105 - Wasser = 2,50 Wasserstoff.

C) 1. Zur Bestimmung des Schwefels wurden 0,450 Gr. Substanz mit dem zehnfachen Gewichte salpetersauren Natrons und dem vierfachen kohlensauren Natrons innig gemischt und im Platintiegel so lange erhitzt, bis die Masse vollkommen weiss erschien; die geglühte Masse wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure gesättigt und die vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es wurden erhalten 0,515 Gr. schwefelsaurer Baryt = 15,78 Schwefel.

2. Zur Ermittlung des Bromgehaltes löste man 0,450 Gr. Substanz mit etwas reinem Kalihydrat und salpetersaurem Natron in Weingeist auf, verdampfte und verkohlte; der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Man erhielt 0,374 Gr. Bromsilber = 34,95 Brom.

D) 0,252 Gr. Schwefelspiroyl gaben bei gleicher Behandlung 0,270 Gr. schwefelsauren Baryt = 14,77 Schwefel.

Diese Resultate stimmen mit folgender Formel überein:

			Gefunden.	
14 At. C	= 84	39,06	40,46	39,73
5 - H	= 5	2,32	3,38	2,50
2 - S	= 32	14,88	15,78	14,77
1 - Br	= 78	36,27	34,95	
2 - O	= 16	7,44		
		99,97		

$$= C_{14}H_5\begin{cases}S_2\\O_2\end{cases} + BrO = C_{14}H_5\begin{cases}S\\O_2\end{cases} + Br\,S.$$

Der Schwefelwasserstoff wirkt also auf die Weise ein, der Wasserstoff durch Sauerstoff zum Theil und der letztere d Schwefel ersetzt wird.

Verhalten des Schwefelwasserstoffes zu Doppelt-Bromspiro

Wird in die weingeistige und mit Ammoniak versetzte wärmte Lösung des Zweifach-Bromspiroyls einige Stunden Schwefelwasserstoff geleitet, so scheidet Wasser ebenfalls braune harzige Masse aus; wird das Ganze auf dem Wasser verdunstet und der Rückstand in Weingeist gelöst, so bleibt dem freiwilligen Verdampfen ein braunrother harziger Kör derselbe wurde in Aether gelöst, wodurch ein unbedeute Rückstand blieb; die ätherische Lösung vermischte man mit W geist und verdünnte die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser. dadurch abgeschiedene Körper wurde bei + 100° vollständig getrocknet; in seinen Eigenschaften kommt er mit der vorher nannten Verbindung ganz überein.

A) 0,200 Gr. Substanz lieferten bei gleichem Verfahren wie her 0,280 Gr. schwefelsauren Baryt = 19,30 Schwefel.

B) 0,200 Gr. gaben 0,224 Gr. Bromsilber = 47,02 Brom.

C) 0,320 Gr. lieferten 0,294 Gr. Kohlensäure = 25,05 Kohlens und 0,055 - Wasser = 1,90 Wassers

Diess entspricht:

			Gefunden.
14 At. C	= 84	25,76	25,05
6 - H	= 6	1,84	1,90
2 - O	= 16	4,90	
4 - S	= 64	19,63	19,30
- 2 - Br	= 156	47,85	47,02
		99,98	

$$= C_{14} H_4 O_2 S_2 Br_2 + H_2 S_2 = C_{14} H_5 \begin{cases} S_3 \\ Br \end{cases} + Br O + SH$$

Die Zersetzung besteht demnach darin, dass der Sauer des Doppelt-Bromspiroyls durch Schwefel ersetzt wird und so entstandene Verbindung noch 1 Atom Schwefelwasserstoff nimmt.

Nitrospiroylige Säure.

Dieselbe wurde dargestellt durch Behandeln von spiroyl Säure mit sehr verdünnter Salpetersäure. Die Krystalle

nitrospiroyligen Säure wurden durch Umkrystallisiren in Weingeist gereinigt. Wird eine Auflösung dieser Krystalle in Weingeist mit Ammoniak übersättigt und dann längere Zeit Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, so nimmt sie eine dunkelbraunrothe Farbe an; Wasser scheidet aus der Auflösung nur wenige braunrothe Flocken aus, durch Zusatz von Salzsäure aber entsteht ein stark rothbrauner harziger Niederschlag, welcher mehrmals in Weingeist und Aether gelöst und zuletzt vollständig im Wasserbade ausgetrocknet wurde. Die so erhaltene Substanz, welche 33 bis 34 Proc. Schwefel enthält, so wie auch die oben genannten Schwefelverbindungen konnte ich jedoch wegen Mangel an Zeit noch nicht näher untersuchen.

X.
Untersuchung der Essigschwefelsäure.

Von

Melsens.

(*Mém. de l'Acad. roy. de Brux. T. XVI.*)

(Auszug.)

Die gewöhnliche Schwefelsäure greift die Essigsäure in der Hitze an und entbindet dabei Kohlensäure und schweflige Säure. Die Verhältnisse dieser Gase sind bei jedem Versuche verschieden; indess erhält man, wenn man 20 oder 30 Theile Schwefelsäure auf einen Theil Essigsäure nimmt, während ziemlich langer Zeit gleiche Volumina Kohlensäure und schweflige Säure.

Behandelt man Essigsäure mit einem Uebermaass Nordhäuser Schwefelsäure, so erhitzen sich die beiden Säuren, indem sie sich mengen, und können in Berührung bleiben, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden. Erhitzt man sie aber, so entwickelt sich fast ganz reine Kohlensäure.

Unterbricht man die Einwirkung zeitig genug durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eigenthümliche, Schwefel enthaltende, organische Salze.

Die Barytsalze sind sehr schwer zu trennen; es bilden sich mehrere, besonders wenn sich das Gemenge der Säuren stark bräunt und man die Einwirkung verlängert.

Wenn man einige Vorsicht anwendet, so kann man die Vereinigung der beiden Säuren ohne bemerkbares Freiwerden von Gas erlangen. Sättigt man alsdann das mit Wasser verdünnte Gemenge durch kohlensauren Baryt, so erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt, essigsauren und essigschwefelsauren Baryt.

Diese Bereitungsart liefert jedoch nur ein geringes und oft sogar unreines Product. Ich habe seit Kurzem gefunden, dass die sicherste Art, die Essigschwefelsäure und ihre Salze darzustellen, darin besteht, dass man in der Hitze Essigsäure und wasserfreie Schwefelsäure auf einander einwirken lässt, durch kohlensauren Baryt sättigt, das rohe Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt und durch Silberoxyd sättigt, dessen Verbindung mit der Essigschwefelsäure vollkommen krystallisirt.

Essigschwefelsäure.

Man erhält die Essigschwefelsäure, indem man die gelösten essigschwefelsauren Silber- oder Bleisalze durch einen Schwefelwasserstoffstrom zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im trocknen luftleeren Raume eindampft.

Wenn die Lösung eine sirupartige Consistenz erlangt hat, so krystallisirt sie. Sie gesteht oft zu einer spiessigen Masse oder seidenartigen Fasern. Wenn die Krystallisation langsam, bei einer etwas beträchtlichen Menge Flüssigkeit und bei niedriger Temperatur, zum Beispiel im Winter geschieht, so erhält man beim Abgiessen der Mutterlauge vollkommen weisse und durchsichtige Krystalle, welche gerade Prismen zu sein scheinen.

Diese Krystalle sind so zerfliesslich, dass ihre Analyse sehr schwer wird; kaum hat man Zeit, sie aus der Flasche, in welcher sie sich befinden, zu nehmen und sie in das Verbrennungsrohr zu thun.

Die krystallisirte Essigschwefelsäure schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 62°. Beim Erkalten gesteht sie zu einer krystallinischen, seidenartigen Masse. Wenn man die Temperatur bis auf 100° steigert und sie längere Zeit dort erhält, so krystallisirt sie bei der Abkühlung nicht mehr, oder doch nur theilweise.

Bis auf 160° erhitzt, entwickelt sie den charakteristischen Geruch von Caramel oder verbrannter Weinsäure, sie färbt sich braun; bei 200° ist die Zersetzung vollständig, es destillirt ein

ares Product; verbrennt man sie endlich vollkommen auf einem atinbleche, so hinterlässt sie einen geringen Rückstand von icht verbrennlicher Kohle.

Ihre verdünnte Lösung, in zugeschmolzenen Röhren bis auf 50° erhitzt, schien sich, selbst nachdem sie mehrere Stunden i dieser Temperatur erhalten worden war, nicht verändert zu iben. Sie bringt in Barytsalzen keinen Niederschlag hervor, r findet keine Gasbildung statt; öffnet man jedoch die Röhren, › bemerkt man einen leichten Geruch nach Caramel.

Wenn man versucht, sie im Wasserbade einzudampfen, so färbt e sich stark braun und erleidet eine theilweise Zersetzung.

Die Essigschwefelsäure hat einen entschieden sauren Geshmack, welcher sich dem der Weinstein- und Citronensäure ihert, er hat mir nur etwas herber geschienen.

Sie röthet das Lakmus, wie die starken Säuren, und zersetzt e kohlensauren Salze in der Kälte. Aufgelöst, schlägt sie das ilpetersaure Silberoxyd, das Quecksilberchlorid, das neutrale isigsaure Bleioxyd, die Eisen- und Kalksalze nicht nieder.

Wenn sie sehr concentrirt ist, fällt sie eine concentrirte Lösung von salzsaurem Baryt nicht augenblicklich; aber nach einier Zeit enthält die Flüssigkeit kleine, zu Sternen vereinigte Naeln, welche verschwinden, wenn man die Flüssigkeit mit Waser verdünnt.

Die Analyse der Essigschwefelsäure ist ziemlich schwer geau auszuführen.

Die krystallisirte Säure hat mir Zahlen gegeben, welche iich folgende Formel annehmen lassen:

$$C_8 {H_4 \atop SO_2} O_3, SO_3, 2\,H_2O + 3\,Aq.$$

Diese durchsichtige Säure wird undurchsichtig, wenn man ie einige Zeit im luftleeren Raume neben einem Gefässe mit wasierfreier Phosphorsäure aufbewahrt; sie giebt dann bei der Analyse Zahlen, welche folgender Formel entsprechen:

$$C_8 {H_4 \atop SO_2} O_3, SO_3, 2\,H_2O + 2\,Aq.$$

Bisweilen bleibt die im luftleeren Raume sirupartig gewordene Säure sehr lange Zeit in diesem Zustande, ohne zu krystal-

lisiren; sie hat mir dann Zahlen geliefert, welche folgender Formel entsprechen:

$$C_8 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} O_3, SO_3, 2 H_2O + 4 Aq.$$

Essigschwefelsaure Salze.

Die essigschwefelsauren Salze des Natrons, des Kali's, des Ammoniaks, des Baryts, des Kalkes, des Eisens, des Quecksilbers, des Silbers und des Bleies sind in Wasser löslich; ihre wässerige Lösung ist durch Alkohol fällbar.

Wenn man die krystallisirten Salze erhitzt, so verlieren sie zuerst, ohne zu schmelzen, ihr Krystallisationswasser, hierauf sind sie vollkommen zerstört und hinterlassen kohlige Rückstände; bei den starken Basen sind diese Rückstände nach ihrer Einäscherung hauptsächlich schwefelsaure Verbindungen.

Behandelt man sie mit kochender concentrirter Schwefelsäure, so werden sie zerstört und entwickeln Kohlensäure und schweflige Säure; die Nordhäuser Schwefelsäure zerstört sie gleichfalls, indem sie im Anfange der Einwirkung fast ganz reine Kohlensäure entwickelt.

Die Geschichte der essigschwefelsauren Salze lässt viel zu wünschen übrig, allein der Zweck dieser Abhandlung ist blos, das Vorhandensein der Säure und ihre Eigenthümlichkeit, zwei Aequivalente Basis zu neutralisiren, nachzuweisen.

Essigschwefelsaures Kali.

Dieses Salz habe ich nur einmal dargestellt; es setzt sich aus einer kochenden Lösung beim Erkalten in kleinen Krystallen ab.

Die Resultate der Analyse dieses Salzes führen zu der Formel

$$C_8 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} O_3, SO_3, 2 KO, 2 Aq.$$

Essigschwefelsaurer Baryt.

Weiter oben habe ich gesagt, dass alle Barytsalze, von denen ich die Analysen gebe, durch Sättigung des durch die Behandlung der Essigsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhaltenen Productes mit kohlensaurem Baryt erhalten werden; wichtig wird es sein, durch Bereitung mit reiner Essigschwefelsäure eine neue Untersuchung dieses Salzes zu unternehmen. Der essig-

hwefelsaure Baryt erscheint unter verschiedenen Formen. Rein ildet er gewöhnlich eine Masse kleiner undurchsichtiger Krystalle, eine krystallinische Kruste darstellend, welche den Geissen, in welchen sie sich bildet, anhaftet. Er legt sich bisreilen in Gestalt eines formlosen oder blättrigen Pulvers an, in relchem Falle er, in Fliesspapier getrocknet, ein leicht perlmutterlänzendes Ansehen besitzt. Dieses Salz hat mir in seinen Beziengen zum Wasser eigenthümliche Eigenschaften gezeigt; die lgenden Analysen beweisen diess hinreichend; diese Eigenschafen könnten sogar verleiten, die Gegenwart einer Säure, welche er Essigschwefelsäure isomer sein würde, anzunehmen.

Wie dem auch sei, die Barytsalze ertragen eine Temperatur on 250 — 260°, ohne sich zu verändern, und verlieren nur ihr rystallwasser; weiter erhitzt, schwellen sie auf und zerfallen, idem sie gewöhnlich Gas von einem schwefligen Geruche entbinen und endlich einen hauptsächlich aus schwefelsaurem Baryt estehenden Rückstand liefern.

Wenn der essigschwefelsaure Baryt sich abgesetzt hat, so ist er sich nur mit grosser Schwierigkeit in Wasser wieder auf; ian muss ihn der Einwirkung desselben längere Zeit ausgesetzt issen; das bei 250° getrocknete Salz löst sich noch viel schweer wieder auf. In beiden Fällen erreicht man die Auflösung ollkommen und augenblicklich ohne Aufbrausen in durch Chlorrasserstoffsäure gesäuertem Wasser.

Die Formel, welche den Analysen und Austrocknungen dies Salzes entspricht, ist folgende:

$$C_8 {H_4 \atop SO_2} O_3, SO_3, 2\,BaO, 3\,Aq.$$

Anstatt sich in Gestalt einer krystallinischen Kruste abzuietzen, scheidet sich der essigschwefelsaure Baryt aus siedenden Flüssigkeiten bisweilen in Gestalt kleiner, in der Flüssigkeit schwebender und zum Theil obenauf schwimmender Krystalle der krystallinischer Blättchen ab.

Die Analyse des so gebildeten Salzes entspricht einem Salze mit 2 Atomen Wasser.

Die Formel, welche von der Analyse und der Austrocknung les Salzes hergeleitet ist, entspricht der folgenden:

$$C_8 {H_4 \atop SO_2} O_3, SO_3, 2\,BaO, 2\,Aq.$$

lisiren; sie hat mir dann Zahlen geliefert, welche folgender Formel entsprechen:

$$C_8 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} O_3, SO_3, 2\,H_2O + 4\,Aq.$$

Essigschwefelsaure Salze.

Die essigschwefelsauren Salze des Natrons, des Kali's, des Ammoniaks, des Baryts, des Kalkes, des Eisens, des Quecksilbers, des Silbers und des Bleies sind in Wasser löslich; ihre wässerige Lösung ist durch Alkohol fällbar.

Wenn man die krystallisirten Salze erhitzt, so verlieren sie zuerst, ohne zu schmelzen, ihr Krystallisationswasser, hierauf sind sie vollkommen zerstört und hinterlassen kohlige Rückstände; bei den starken Basen sind diese Rückstände nach ihrer Einäscherung hauptsächlich schwefelsaure Verbindungen.

Behandelt man sie mit kochender concentrirter Schwefelsäure, so werden sie zerstört und entwickeln Kohlensäure und schweflige Säure; die Nordhäuser Schwefelsäure zerstört sie gleichfalls, indem sie im Anfange der Einwirkung fast ganz reine Kohlensäure entwickelt.

Die Geschichte der essigschwefelsauren Salze lässt viel zu wünschen übrig, allein der Zweck dieser Abhandlung ist blos, das Vorhandensein der Säure und ihre Eigenthümlichkeit, zwei Aequivalente Basis zu neutralisiren, nachzuweisen.

Essigschwefelsaures Kali.

Dieses Salz habe ich nur einmal dargestellt; es setzt sich aus einer kochenden Lösung beim Erkalten in kleinen Krystallen ab.

Die Resultate der Analyse dieses Salzes führen zu der Formel

$$C_8 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} O_3, SO_3, 2\,KO, 2\,Aq.$$

Essigschwefelsaurer Baryt.

Weiter oben habe ich gesagt, dass alle Barytsalze, von denen ich die Analysen gebe, durch Sättigung des durch die Behandlung der Essigsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhaltenen Productes mit kohlensaurem Baryt erhalten werden; wichtig wird es sein, durch Bereitung mit reiner Essigschwefelsäure eine neue Untersuchung dieses Salzes zu unternehmen. Der essig-

Die siedende essigschwefelsaure Silberlösung kann Silberoxyd lösen und dadurch eine alkalische Reaction erlangen; man darf deshalb nicht ein grosses Uebermaass Silberoxyd zur Sättigung der Essigschwefelsäure zusetzen, denn sonst sind die Krystalle des essigschwefelsauren Silbers durch ein schwarzes Pulver verunreinigt.

Das essigschwefelsaure Salz setzt sich beim Erkalten einer gesättigten und siedenden Lösung in kleinen, durchsichtigen, länglichen und flachen, in eine schiefe Fläche endigenden Prismen ab; sie sind bisweilen untermengt mit kleinen perlmutterglänzenden Blättchen.

Wenn die Krystallisation sehr langsam geschieht, erhält man dicke Krystalle, welche genau dieselbe Form wie die abgeplatteten, durch die Wiederabkühlung einer siedenden gesättigten Flüssigkeit erhaltenen Prismen haben.

Dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, wird das essigschwefelsaure Silber schwarz, jedoch sehr langsam; setzt man die Krystalle dem trocknen luftleeren Raume aus, so verlieren sie ihre Durchsichtigkeit, behalten aber ihre Form; dieselbe Wirkung bringt ein Luftstrom bei 100° hervor; sie verlieren dabei zwei Atome Wasser oder ungefähr 5 Proc. ihres Gewichtes.

Wenn man das trockne essigschwefelsaure Silber erhitzt, beginnt es zu schmelzen und verändert sich dabei gänzlich; es schwillt auf und entbindet zu gleicher Zeit einen unzweideutigen Geruch von Essigsäure, welcher jedoch bald durch einen starken Geruch von schwefliger Säure verdeckt wird; es hinterlässt endlich einen Rückstand von metallischem Silber.

Die Analysen und Austrocknungen des essigschwefelsauren Silbers führen zu der Formel:

$$C_8 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} O_3, SO_3, 2\,AgO, 2\,Aq.$$

Aetheressigschwefelsaures Silber.

Wenn man trocknes essigschwefelsaures, in absolutem Alkohol suspendirtes Silber durch einen Strom von trocknem chlorwasserstoffsaurem Gas zersetzt, so bildet sich eine neue, der Aetherweinsäure analoge Säure. Sobald man das Chlorsilber, welches sich bildet, durch das Filter entfernt hat, so setzt man

die klare Flüssigkeit in den luftleeren Raum neben zwei Gefässe, von welchen das eine Schwefelsäure und das andere kaustisches Kali oder Kalk enthält; man erlangt endlich eine sirupartige Flüssigkeit, welche weder salpetersaures Silber noch Chlorbaryum fällt und welche sich vollkommen in Wasser auflöst. Sie röthet Lakmus und zersetzt die kohlensauren Salze in der Kälte. Ihr Geruch ist schwach gewürzhaft und ätherisch.

Es war mir unmöglich, diesen Körper ganz rein zu erhalten. Bei der Analyse giebt er Zahlen, welche sich folgender Formel nähern:

$$C_8 \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} O_3, C_8 H_{10}O, H_2O.$$

Der Kohlenstoff ist immer zu gering, der Wasserstoff und Schwefel variiren; ich habe hierauf versucht, ihn durch Zersetzung seines Silbersalzes, welches in absolutem Alkohol eingerührt war, durch einen Strom trocknen Schwefelwasserstoffes darzustellen; nachdem ich die klare Flüssigkeit mit Kali und Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht hatte, gab sie zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff und zu wenig Schwefel. Mangel an Substanz erlaubte mir für den Augenblick nicht, fernere Versuche anzustellen.

Wenn man das saure sirupartige Product, welches von der Einwirkung des Alkohols und der Chlorwasserstoffsäure auf das essigschwefelsaure Silber herrührt, mit Silberoxyd sättigt, so erhält man ein vollkommen bestimmtes Salz, welches durch seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung gänzlich von dem essigschwefelsauren Silber verschieden ist, durch welches es entstand.

Nachdem die Sättigung bei gelinder Wärme geschehen ist, bringt man die Lösung in den luftleeren Raum; die ersten Krystalle, welche sich absetzen, haben die Gestalt und die Eigenschaften des reinen essigschwefelsauren Silbers; man nimmt sie heraus; wenn die Lösung sehr concentrirt war, so stellt sie eine dichte, aus kleinen Warzen gebildete Masse dar. Zwischen Lagen Fliesspapier gepresst, erscheinen sie, wenn man sie auf dem Papiere ausbreitet, in Form krystallinischer perlmutterglänzender Blättchen, welche sich fettig anfühlen und ihrem Ansehen nach ganz dem wasserfreien essigsauren Blei oder einigen krystal-

härten fetten Körpern gleichen; sie werden an der Luft feucht und zerfliessen langsam. Der Siedehitze des Wassers ausgesetzt, schmelzen sie und bilden nach dem Wiedererkalten eine perlmutterglänzende Masse; sie beginnen jedoch sich zu zersetzen, wenn man sie einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, und erstarren zum Theil. Nach dem Schmelzen analysirt, gaben sie einen mehr oder weniger starken Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff, ersetzt durch ein Uebermaass an Silber. Nach dem, was ich eben angeführt habe, ist es wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle ein wenig Essigschwefelsäure auf Kosten der Elemente des Aethers oder des Wasserdampfes bildet, denn das Salz schwärzt sich nicht oder nur sehr wenig.

Das ätheressigschwefelsaure Silber löst sich in absolutem Alkohol, und zwar besser in warmem als in kaltem; es setzt sich daraus in Gestalt von perlmutterglänzenden Blättchen von blendender Weisse ab.

Es schwärzt sich nach und nach unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes. Ueber der Alkohollampe erhitzt, schmilzt es zuerst zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit; hierauf kommt es in's Sieden, schwillt beträchtlich auf und lässt Gase entweichen, welche sich entzünden und mit einer russigen Flamme brennen. Es bleibt endlich ein Rückstand von metallischem Silber.

Im Anfange dieser Abhandlung habe ich erklärt, dass die Zersetzung der Essigsäure durch die wasserfreie Schwefelsäure eine Entbindung von fast reiner Kohlensäure bewirkt, dass die Essigschwefelsäure oder ihre Salze in demselben Falle sind.

Wenn wir von der schwefligen Säure, welche sich immer in kleiner Quantität bei dieser Einwirkung bildet, absehen und dieses Gas nur als das Product einer secundären Wirkung, welches zu vernachlässigen erlaubt ist, betrachten, so kann man sich von der Bildung der Kohlensäure und der Substituirung des weggenommenen Kohlenstoffes durch die zurückbleibenden Elemente der Schwefelsäure Rechenschaft geben, wenn man einen Blick auf die folgende Gleichung wirft:

$$C_8 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{SO_2} O_3, SO_3 + 2\,SO_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4}{S_2O_2} \genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{SO_2} O_3, SO_3 + C_4\,O_4.$$

Ich habe einige Analysen gemacht, welche mich veranlas das Vorhandensein einer besondern Essigschwefelsäure anzu men, deren trockne Salze durch folgende Formel repräse werden:

$$\frac{C_4 \; H_4}{S_2O_2 \; SO_4} O_3, SO_3, 2\,MO.$$

XI.

Untersuchungen über die Producte der Einwirk des Chlors auf den Essigäther und besonders ü den Ueberchlor-Essigäther.

Von

Felix Leblanc.

(Auszug des Verfassers.)

(*Compt. rend.* *XVII.* 20. *Nov.* 1843. *p.* 1175.)

Der Ursprung der Versuche, welche den Gegenstand di Abhandlung ausmachen, geht in die Zeit zurück, in welche Aufmerksamkeit der Chemiker so mächtig gefesselt wurde d die Arbeiten von Dumas über die Chloressigsäure und d diejenigen von Regnault über die Einwirkung des Chlors die Aetherarten. Die Existenz der Chloressigsäure und dieje einer chlorhaltigen und des Wasserstoffes beraubten Verbind welche dem gewöhnlichen Aether entspricht, müssen natü darauf führen, zu untersuchen, ob die Wirkung des Chlors au Aether der Sauerstoffsäuren, und besonders auf den Essigät unter neuen Einflüssen noch über die durch Malaguti in se schönen Untersuchung über die zusammengesetzten Aethera beobachteten Grenzen sich erstrecken könne. Vom theoretis Gesichtspuncte aus wäre es sehr interessant, aus dem Essigä ein Endproduct der Einwirkung des Chlors ableiten zu kön in welchem die ganze Menge des Wasserstoffes entfernt und d eine äquivalente Quantität Chlor ersetzt wäre. Man kö nämlich in diesem Falle hoffen, das Verhältniss kennen zu ler in welchem diese Verbindung mit der Constitution des Essigät stände, und ausserdem ihre Analogie mit der Chloressigs ($C_4\,Cl_6\,O_3, H_2O$) und dem Ueberchloräther ($C_4\,Cl_{10}O$).

Wenn man die zusammengesetzten Aether betrachtet als Verbindungen, gebildet aus dem gewöhnlichen Aether und einer Säure, so findet man in den von Malaguti erwiesenen Thatsachen günstige Argumente für die Ansicht, dass das Chlor im Schatten auf die Basis des zusammengesetzten Aethers und nicht auf die Säure wirkt. Es war ferner interessant, die verschiedenen auf einander folgenden Producte der Substitution des Chlors und Wasserstoffes darzustellen und durch Reactionen nachzuweisen zu suchen, auf welche Art das gebundene Chlor sich auf die Elemente des Aethers und diejenigen der Säure vertheilt habe.

Dumas hat mich dazu bewogen, in seinem Laboratorium, von diesem Gesichtspuncte ausgehend, einige Versuche anzustellen.

Während der Dauer dieser Versuche erschien die schöne Abhandlung von Malaguti über den Chloroxaläther. Durch diese an wichtigen Thatsachen so reiche Arbeit schwächte sich die Bedeutung meiner hinsichtlich der Essigsäure erhaltenen neuen Resultate sehr. Dessenungeachtet habe ich mich dazu entschlossen, jetzt in der Kürze den Chemikern die Resultate meiner Untersuchung zu übergeben, ohne denselben einen zu der Mühe, welche ich darauf verwandt habe, im Verhältniss stehenden Werth beilegen zu wollen.

Ich will in dieser Abhandlung mit Genauigkeit die verschiedenen Phasen der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther beschreiben, so wie die beobachteten Vorsichtsmaassregeln, um ein Endproduct von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ich will mich hier darauf beschränken, die Art der Darstellung und die Haupteigenschaften des Ueberchlor-Essigäthers ($C_8\ Cl_{16}\ O_4$) mitzutheilen.

Diese Substanz ist das Endproduct der Wirkung des Chlors auf den zweifach-gechlorten Essigäther von Malaguti. Um sie zu erhalten, ist es nothwendig, die doppelte Einwirkung eines hellen Sonnenlichtes und einer Temperatur von c. 110° zur Hülfe zu nehmen.

Das erhaltene Product stellt sich nach der Reinigung unter der Form einer ölartigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit dar, von einer Dichtigkeit von 1,79 bei 25°; sie erstarrt nicht bei einer Temperatur unter dem Nullpuncte; ihr starker und durchdringender Geruch erinnert an den des Chlorals; ihr Geschmack ist brennend. Die concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe

nicht auf und theilt ihr auch keine Färbung mit, sie kocht destillirt gegen 245°.

Unter dem Einflusse des Wassers und der Feuchtigkeit setzt sich der Ueberchlor-Essigäther sehr bald; er verändert nach und nach in Chloressigsäure und in Chlorwasserstoffsä Diese Reaction geht augenblicklich vor sich unter dem Einfl einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali; es bildet hierbei chloressigsaures Kali und Chlorkalium. Unter dem fluss des Chlors in der Sonne hat der Ueberchlor-Essigäther grosse Neigung, sich in Kohlenstoff-Sesquichlorür $C_4 Cl_{12}$ zu wandeln. Dieser Umstand macht die Reinigung des Ueberch Essigäthers schwierig.

Die Analyse des auf die angegebene Weise bereiteten Ue chlor-Essigäthers hat folgende Zahlen geliefert:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	13,2	13,3	13,48	13,40
Wasserstoff	0,16	0,2	0,03	0,00
Chlor	„	77,1	77,57	77,70
Sauerstoff	„	9,4	8,92	8,90
		100,0	100,00	100,00.

Diese Zahlen entsprechen ganz der Formel $C_8 Cl_{16} O_4$, wel die des Essigäthers ist, der die ganze Menge seines Wasserst gegen eine äquivalente Menge von Chlor vertauscht hat.

Der Choressigäther von Dumas, der Einwirkung des Ch unterworfen, indem man zuletzt auch die Sonnenstrahlen ein ken lässt, liefert ein in seinen Eigenschaften und in seiner sammensetzung mit dem vorhergehenden Ueberchlor-Essigä identisches Product. Auf diese Weise bereitet, ist es se leichter zu reinigen.

Von den durch meine Versuche constatirten Thatsachen ich das Hauptsächlichste in dem Folgenden kurz zusammenfas

Wenn man ausgeht von dem gechlorten Essigäther laguti's ($C_8 H_{12} Cl_4 O_4$), so haben die Analysen der succes unter der Einwirkung des Chlors erhaltenen Producte folge Zusammensetzung ergeben:

I. $C_8 H_{10} Cl_6 O_4$. II. $C_8 H_8 Cl_8 O_4$. III. $C_8 H_6 Cl_{10}$ IV. $C_8 H_4 Cl_{12} O_4$. V. $C_8 H_2 Cl_{14} O_4$. VI. $C_8 Cl_{16} O_4$.

Der Wasserstoff ist nach und nach ausgetrieben und durch eine verhältnissmässige Menge Chlor ersetzt worden, und durch die anhaltende Einwirkung gelangt man zu einem wasserstofffreien Endproduct, nämlich dem Ueberchlor-Essigäther. In allen diesen Producten vermehrt sich die Dichtigkeit in dem Maasse als das Chlor in die Verbindung eintritt; aber diese Vermehrung zeigt nicht hinlänglich Regelmässigkeit, um ein einfaches Gesetz für die specifischen Volumen aufstellen zu können. Die Dichtigkeit des Ueberchlor-Essigäthers ist sehr gross, sein Kochpunct sehr hoch. Diess Product und das vorhergehende $C_8\ H_2\ Cl_{14}\ O_4$ sind die einzigen, welche man mit Sicherheit unter bekannten Umständen darstellen kann und welche deswegen den Charakter vollkommen bestimmter Verbindungen an sich tragen.

Das Product $C_8\ H_2\ Cl_{14}\ O_4$ erhält man durch anhaltende Einwirkung des Chlors auf den Chloressigäther im Schatten; es ist flüssig. Ich habe bemerkt, dass noch eine andere Substanz von derselben Zusammensetzung, aber im festen Zustande, sich aus dem Essigäther durch die Einwirkung des Chlors darstellen lasse; aber wir wollen nicht bei diesem Product uns aufhalten, da es nicht nach Belieben wiederum hat dargestellt werden können.

Der Ueberchlor-Essigäther zeigt uns eine Substanz, welche analoge Charaktere besitzt, sowohl denen des Essigäthers wie denen des Chloressigäthers. Ich habe beobachtet, dass er unter dem Einflusse von Wasser und Alkalien sich vollkommen in Chloressigsäure verwandelt.

Diese Einwirkung bietet einiges Interesse dar für die Hypothese der Bewahrung des Typus der Essigsäure. Man weiss, dass unter dem Einflusse des Barythydrats und der Wärme der Essigäther sich völlig in Essigsäure verwandelt:

$$C_8\ H_{16}\ O_4 + H_4\ O_2 + 2\,Aq = 2(C_4\ H_6\ O_3,\ H_2O).$$

Der zweifach-gechlorte Essigäther von Malaguti verwandelt sich unter dem Einflusse von Wasser und Alkalien völlig in Essigsäure:

$$C_8 H_{12}\ Cl_4\ O_4 + H_4\ O_2 + 2H_2O = 2\,(C_4\ H_6\ O_3,\ H_2O) + H_4\ Cl_4.$$

Der Ueberchlor-Essigäther verwandelt sich unter dem Einflusse des Wassers in Chloressigsäure:

$$C_8\ H_{16}\ O_4 + H_4\ O_2 + 2H_2O = 2\,(C_4\ Cl_6\ O_3,\ H_2O) + H_4\ Cl_4.$$

Wenn es sich nicht läugnen lässt, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure Körper seien, die sich gegenseitig entsprechen, so muss man auch erkennen, dass die Reactionen des Essigäthers mit denjenigen der aus demselben durch Einwirkung des Chlors gebildeten Producte die grösste Analogie bewirken zwischen den drei eben angeführten Arten der Zersetzung und zu Gunsten der Ansicht der Bewahrung des Typus des Essigäthers sprechen. In den vorhergehenden chemischen Gleichungen habe ich nur die rohen Formeln hingestellt; aber wie auch die rationelle Formel sein mag, welche man dem Essigäther beilegen wird, so wird man natürlich dieselbe gleichfalls dem Ueberchlor-Essigäther zutheilen müssen. Auf folgende Art können wir dieselbe schreiben:

$C_4 H_6 O_3, C_4 H_{10}O$, Essigäther,

$C_4 Cl_6 O$, $C_4 Cl_{10}O$, Ueberchlor-Essigäther.

In diesem Falle wird man annehmen, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure präexistiren in ihren Verbindungen, und dass das Wasser allein auf die Basis des zusammengesetzten Aethers einwirke. Diese Hypothese hinsichtlich des Essigäthers verträgt sich auch gut mit der Wirkung der Alkalien auf den freien Aether.

Es würde also von Interesse sein, den Ueberchloräther von Regnault einigen Reactionen zu unterwerfen, um sich zu überzeugen, ob zwischen den Producten der Zersetzung dieses Körpers und denjenigen des gewöhnlichen Aethers eine Analogie statthabe oder nicht.

Man wird vielleicht überrascht sein, zu sehen, dass der Ueberchlor-Essigäther nicht den festen Zustand anzunehmen vermag, während die Chloressigsäure und der Ueberchloräther fest sind. Ausserdem sind auch der Chloroxaläther von Malaguti $C_2 O_3$, $C_4 Cl_{10}O$ und der übergechlorte Kohlensäureäther CO_2, $C_4 Cl_{10}O$ von Cahours, wie bekannt ist, bei der gewöhnlichen Temperatur fest.

Wenn man versucht, diese drei chlorhaltigen Aether sich zu nähern, so findet man keine charakteristische Reaction, welche zwischen ihnen eine Art von Band bilden könnte. So beobachtet man nichts, was vergleichbar wäre der Einwirkung, welche das Kali auf alle Aether der Sauerstoffsäuren ausübt, wobei sich die Säure und der Alkohol regeneriren.

Wenn man die Zersetzungsproducte des Chloroxaläthers von Malaguti betrachtet, so sieht man, dass das Kali unter dem Ein-

Einflusse des Wassers auf diese Substanz eine eigenthümliche Wirkung ausübt:

$$C_2 O_3, C_4 Cl_{10}O + H_6 O_3 = C_2 O_3, C_4 Cl_4 O_4 + H_6 Cl_6.$$

Der Chloroxaläther verliert also 6 Atome Chlor, welche durch 3 Atome Sauerstoff ersetzt werden, um eine neue Säure zu bilden.

Der Ueberchlor-Kohlensäureäther von Cahours scheint eine andere Art von Zersetzung zu erleiden.

Muss man hiernach jeden sogenannten zusammengesetzten Aether nicht mehr betrachten als eine Verbindung von Basis und Säure, sondern als ein einfaches Molecül, in welchem man nicht die Präexistenz des Aethers wird annehmen können? Dieses Molecül wird unter dem Einflusse des Chlors Substitutionen erleiden, ohne den Typus zu ändern, so wie es die Analogie der Reactionen zeigt, einestheils zwischen dem Essigäther und seinen Zersetzungsproducten durch das Chlor und anderntheils zwischen dem Oxaläther und seinem Zersetzungsproduct, dem Chloroxaläther. Man ist versucht, diese Ansicht anzunehmen, welche auch von einigen Thatsachen unterstützt wird; aber neue und bestimmtere Versuche sind nothwendig, um diesen wichtigen Punct aufzuklären. Ich beschränke mich darauf, hier diese Frage aufzustellen, welche vielleicht bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft keiner völligen Auflösung fähig sein möchte. In dieser Untersuchung habe ich mir nur zur Aufgabe gemacht, einige neue Thatsachen der Geschichte des Essigäthers hinzuzufügen; diese Thatsachen sind, wenn ich mich nicht täusche, in Uebereinstimmung mit den von Dumas in die Wissenschaft eingeführten theoretischen Ansichten und mit den schönen von Malaguti beobachteten Analogien.

Was die Production des Kohlenstoff-Sesquichlorürs $C_4 Cl_{12}$ betrifft, unter dem Einflusse des Chlors auf Kosten des Ueberchlor-Essigäthers, so scheint es mir, dass dasselbe mehr wie das Resultat einer Zerstörung als wie eine wirkliche Substitution angesehen werden muss. Das Kohlenstoff-Sesquichlorür bildet sich in der That unter einer Menge von Umständen. Die holländische Flüssigkeit, der Chlorwasserstoffäther, der Aether, die Valeriansäure u. s. w. können gleichfalls unter dem anhaltenden Einflusse des Chlors diess Product liefern. Die Beständigkeit dieser Sub-

stanz ist ausserdem von solcher Art, dass sie eher den Verbindungen der Mineralchemie als den organischen Molecülen vergleichbar ist.

Schlussfolgerungen.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten hauptsächlichsten Thatsachen führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1) Die anhaltende Wirkung des Chlors auf den Chloressigäther von Malaguti bringt unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes successive verschiedene Verbindungen hervor, welche sich alle durch den Essigäther darstellen lassen, welcher Wasserstoff verloren und dafür eine verhältnissmässige Menge Chlor aufgenommen hat.

2) Das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther ist der Ueberchlor-Essigäther $C_8\,Cl_{16}\,O_4$; dieses Product kann gleichfalls durch die Wirkung des Chlors auf den Chloressigäther erhalten werden.

3) Der Ueberchlor-Essigäther zersetzt sich unter dem Einflusse des Wassers oder der wasserhaltigen Alkalien in Chloressigsäure und in Chlorwasserstoffsäure.

4) Der Ueberchlor-Essigäther kann unter dem Einflusse des Chlors seinen Sauerstoff verlieren und sich in Kohlenstoff-Sesquichlorür verwandeln.

XII.
Ueber die optischen Eigenschaften des Salicins, des Phlorrhizins und des Cnicins.

Von

Bouchardat.

(*Compt. rend. T. XVIII. No. 8.*)

In meiner Abhandlung über die optischen Eigenschaften der Pflanzenalkalien (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Série, T. IX. p.* 213) kündigte ich an, dass ich mich in einer der nächsten Mittheilungen mit den unmittelbaren neutralen Grundstoffen,

welche gewöhnlich als Fieber vertreibende Mittel angewandt werden, beschäftigen würde; ich lege heute meine Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des *Salicins*, des *Phlorrhizins* und des *Cnicins* vor. Ich habe das jeder dieser Substanzen eigene Drehungsvermögen, der Formel des Herrn Biot (*Compt. rend. T. XV. p.* 621) folgend, bestimmt; ich wiederhole dieselbe hier:

$$[a] = \frac{ma}{l\,\varepsilon\,\delta}.$$

Der Formel gemäss habe ich die folgenden Benennungen, deren Elemente alle durch den Versuch bestimmt worden sind, angewandt:

ε) Gewichtsmenge der wirksamen Substanz in jedem einzelnen Theile der Lösung.

δ) Die Dichtigkeit der Lösung im Vergleich mit destillirtem Wasser.

l) Die Länge des Beobachtungsrohres in Millimetern.

a) Die Abweichung der ursprünglichen Polarisationsebene, durch das Rohr von der Länge *l* beobachtet und für eine Länge von 100 Millimetern berechnet.

Salicin.

Unter unseren einheimischen Fieber vertreibenden Mitteln nimmt das *Salicin* den ersten Rang ein; dasjenige, dessen ich mich bediente, war durch seinen Erfinder, Herrn Leroux, dargestellt worden; um es völlig zu trocknen, hatte ich es mehrere Tage in einer geschlossenen Glocke über ungelöschtem Kalk aufbewahrt. Die Resultate habe ich in der Tabelle *A* verzeichnet.

Bezeichnung und Zustand der angewandten Substanz.	Seine Gewichtsmenge in einem Theile der Lösung. ε	Dichtigkeit der Lösung, die des destillirten Wassers als Einheit genommen. δ	Länge des Beobachtungsrohres in Millimetern. l	Abweichung der blauvioletten Uebergangsfärbung, mit unbewaffnetem Auge beobachtet. a	Abweichung, durch das rothe Glas beobachtet. ma.	Durch Multiplication berechnete Abweichung. a durch $\frac{23}{30}$ ma.	Drehungsvermögen.
Krystallisirtes Salicin 7 Destillirtes Wasser 193	0,035	1,00803	499,29	— 13° *l.* *)	— 10° *l.*	— 9,9° *l.*	— 56,60° *l.*
Salicin . . . . 10 Wasser 300	0,032258	1,008	523,7	— 12,25 *l.*	—	—	— 55,064 *l.*

*) *l* bedeutet links.

Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt destillirtes Wasser ungefähr 3,5 Procent Salicin auf; Alkohol löst es viel weniger. Ich musste daher das Wasser als Lösemittel vorziehen.

Das Drehungsvermögen des Salicins ist von *ar.* = — 55,832 *l*. (Mittel aus den beiden Versuchen.)

Es ist bekannt, dass das Salicin unter dem Einflusse von verdünnten Säuren bei Siedehitze sich verändert. Herr Piria hat die interessanten Producte dieser Einwirkung bekannt gemacht*).

Bei der Temperatur von 10° findet keine, oder nur eine ausserordentlich langsame Einwirkung statt. Ich setzte sogar einer Salicinlösung ein Hundertel Chlorwasserstoffsäure zu, und die Kraft blieb während vier und zwanzig Stunden dieselbe; es hat sich sogar unter dem Einflusse eines Uebermaasses von Ammoniak nicht verändert.

Das Salicin verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Synaptas, wie es Herr Piria zeigte, sehr bemerkbar; ich werde diese interessanten Einwirkungen in einer Arbeit, welche ich bald veröffentlichen werde, besonders untersuchen.

Phlorrhizin.

Das Phlorrhizin wurde durch die Herren Koninck und Stas aus den frischen Rinden der Wurzeln der Aepfel-, Birnen-, Kirsch- und Pflaumenbäume ausgezogen. Es ist eine Substanz, welche sich durch ihre chemische Zusammensetzung, durch ihre Haupteigenschaften und durch ihre therapeutische Anwendung dem Salicin sehr nähert; eben so nähert es sich demselben durch seine Einwirkung auf das polarisirte Licht, wie die in der Tabelle *B* zusammengestellten Resultate zeigen.

*) Dies. Journ. Bd. XXX. S. 249.

Bezeichnung und Zustand der angewandten Substanz.	wichtsmenge in einem Theile der Lösung. ε	der Lösung, die des destillirten Wassers als Einheit genommen. δ	des Beobachtungsrohres in Millimetern. l	der blauvioletten Uebergangsfärbung, mit unbewaffnetem Auge beobachtet. a	durch das rothe Glas beobachtet. ma.	Multiplication berechnete Abweichung. a durch $\frac{23}{30}\ ma$.	Drehungsvermögen.
Krystallisirtes Salicin 7 Destillirtes Wasser 193	0,035	1,00803	499,29	— 13° *l*. *)	— 10° *l*.	— 9,9° *l*.	— 56,60° *l*.
Salicin . . . . . 10 Wasser 300	0,032258	1,008	523,7	— 12,25 *l*.	—	—	— 55,064 *l*.

*) *l* bedeutet links.

Tabelle *B*.

Bezeichnung und Zustand der angewandten Substanz.	Seine Gewichtsmenge in einem Theile der Lösung. ε	Dichtigkeit der Lösung, die des destillirten Wassers als Einheit genommen. δ	Länge des Beobachtungsrohres in Millimetern. l	Abweichung der blauvioletten Uebergangsfärbung, mit unbewaffnetem Auge beobachtet. a	Abweichung, durch das rothe Glas beobachtet. ma.	Durch Multiplication berechnete Abweichung. a durch $\frac{23}{30}$ ma.	Drehungsvermögen. $[a]$
Phlorrhizin . . . . 2 Alkohol 98	0,02	0,8529	499,5	— 4,75° *l*.	— 3,75° *l*.	— 3,64° *l*.	— 40,49° *l*.
Phlorrhizin . . . . 5 Alkohol 96,5	0,05392157	0,87018	499,5	— 12,00° *l*.	— 9,25° *l*.	— 9,2° *l*.	— 39,46° *l*.

Ich wandte zur Lösung des Phorrhizins Alkohol an, denn es ist, umgekehrt wie das Salicin, in Alkohol viel löslicher als in Wasser.

Das Phlorrhizin lenkt die Strahlen des polarisirten Lichtes eben so wie das Salicin links ab, aber seine Einwirkung ist viel schwächer. Als das Mittel aus zwei Versuchen fand ich — 39,98° *l.*, anstatt — 55,832° *l.*, welches das Drehungsvermögen des Salicins ist. Das Phorrhizin verändert sich wie das Salicin unter dem Einflusse von verdünnten Säuren bei Siedehitze; aber es scheint, als wenn diese Einwirkung bei niedriger Temperatur gar nicht, oder doch nur sehr langsam stattfinde. Durch Zusetzen von 0,01 Chlorwasserstoffsäure wurde das Vermögen sogar nach acht und vierzig Stunden nicht verändert.

Cnicin.

Das Cnicin ist eine sehr interessante, durch Hrn. Nativelle aus dem Cardobenedictenkraute dargestellte Substanz. Eine seiner Haupteigenschaften ist die Leichtigkeit, mit welcher es sich unter den geringsten Einflüssen verändert. Um es zu erhalten, musste Herr Nativelle grosse Gewandtheit in der Behandlung anwenden. Diese grosse Veränderlichkeit liess mich schliessen, dass es auch einen Einfluss auf das polarisirte Licht haben könne, und, wie man in der Folge sehen wird, habe ich mich in meiner Meinung nicht getäuscht. Das Cnicin, welches ich anwandte, zeigte sich in Gestalt von schönen weissen Nadeln; es war mir durch Herrn Nativelle übergeben worden. Bei gewöhnlicher Temperatur war es unter einer Glocke, welche ungelöschten Kalk enthielt, getrocknet worden. Zu seiner Auflösung wandte ich wässerigen Alkohol an, in der That sein bestes Lösemittel.

Leider habe ich aus Mangel an Substanz nur eine einzige Reihe Beobachtungen machen können, verdoppelte indess meine Aufmerksamkeit, um der Genauigkeit der in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate gewiss zu sein.

Tabelle C.

Bezeichnung und Zustand der angewandten Substanz.	Seine Gewichtsmenge in einem Theile der Lösung. ε	Dichtigkeit der Lösung, die des destillirten Wassers als Einheit genommen. δ	Länge des Beobachtungsrohres in Millimetern. l	Abweichung der blauvioletten Uebergangsfärbung, mit unbewaffnetem Auge beobachtet. a	Abweichung, durch das rothe Glas beobachtet. ma.	Durch Multiplication berechnete Abweichung. a durch $\frac{23}{30}$ ma.	Drehungsvermögen. $[a]$
Cnicin . . . . . 2 Wässeriger Alkohol 98	0,02	0,88125167	499,2857	+ 15° r. *)	+ 11,5° r.	+ 11,5° r.	+ 130,683° r.

*) r bedeutet rechts.

Zu der Cnicinlösung setzte ich 1 Procent Chlorwasserstoffsäure. Die Abweichung, welche ursprünglich + 15° *r.* war, fiel nach und nach auf + 12° *r.* und blieb bei diesem Grade stehen.

Ich setzte zu dieser sauren Flüssigkeit ein geringes Uebermaass von kaustischem Natron; die Flüssigkeit färbte sich ein wenig, ihre ausserordentliche Bitterkeit verschwand gänzlich, und die durch dasselbe Rohr beobachtete Abweichung war nur noch + 6° *r.*

Das überschüssige Natron sättigte ich durch Chlorwasserstoffsäure; die Flüssigkeit entfärbte sich und die Abweichung vermehrte sich sogleich, sie nahm jedoch ihre ursprüngliche Grösse niemals wieder ein, sie blieb auf + 7,5° *r.*

Man sieht, dass sich das Cnicin unter dem Einflusse von Säuren und starken Basen auf eine bleibende Art ändert; es verändert sich nach Herrn Nativelle gleichfalls unter einer Temperaturerhöhung.

Die Untersuchung über die unter verschiedenen Umständen aus dem Cnicin entstehenden Producte wird viel Interesse gewähren; ich habe mit Vergnügen gehört, dass Herr Nativelle sich vorgenommen hat, diese Versuche zu verfolgen.

Wenn man jetzt die vorher aufgestellten Resultate vergleicht, so findet man, dass die drei Stoffe, welche man als die am wenigsten unsicheren einheimischen Ersatzmittel des Chinins betrachten muss, auf das polarisirte Licht einwirken; das Salicin und das Phlorrhizin, welche sich so nahe verwandt sind, lenken die Strahlen des polarisirten Lichtes zur Linken ab, das Cnicin aber zur Rechten, und zwar mit vieler Kraft. Sein Drehungsvermögen ist a *r.* = + 130,683° *r.*

Das Cnicin nähert sich vielleicht durch seine physiologischen und therapeutischen Eigenschaften mehr den wirksamen Grundstoffen der Scilla, der Digitalis und der Ipecacuanha als dem Phlorrhizin und Salicin.

Es besitzt wie die Stoffe, welche ich so eben erwähnt habe, eine wohlbekannte beruhigende Wirkung.

Es ist vielleicht nicht uninteressant, zum Schlusse zu bemerken, dass die drei Stoffe, von welchen ich das Drehungsvermögen untersuchte, sehr veränderlich sind, wie alle Stoffe, welche die Eigenschaft haben, die Strahlen des polarisirten Lichtes abzulenken. Ich muss hinzufügen, dass ihre sehr zusammengesetzten

Molecüle sich unter verschiedenen Einflüssen mit Leichtigkeit zerlegen, denn diese beiden Bedingungen scheinen nothwendig zu sein, damit die Stoffe ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen können. In der That lenken das Kreosot und die Cyanwasserstoffsäure, welche beide sehr veränderlich sind, aber kein sehr zusammengesetztes Atom haben, die Strahlen des polarisirten Lichtes nicht ab. Das blausaure Kali, dessen Atom zusammengesetzt, aber sehr beständig ist, zeigt sich gleichfalls ohne Einwirkung.

XIII.
Untersuchung des Maynasharzes.

Von

B. Lewy.

(*Compt. rend. T. XVIII. No. 7.*)

Wir erhalten das Maynasharz aus Amerika und vorzüglich aus der Provinz Maynas, von welcher es seinen Namen erhalten hat. Die Gelegenheit zu dieser Untersuchung verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Adolph Brogniart. Die Probe, welche ich untersuchte, rührte aus der Sammlung des Museums des Jardin des Plantes her.

Den Nachrichten zufolge, welche Herr Goudot mir zu ertheilen die Güte hatte, wird diese Substanz von dem *Calophyllum caloba* geliefert; er fügt hinzu, dass dieser schöne Baum sich in den Ebenen von Saint Martin findet. Das Harz erhält man durch Einschnitte; im frischen Zustande ist es weiss und klar, aber es verdickt sich an der Luft und nimmt eine gelbliche Farbe an.

Herr Goudot bemerkt auch, dass er den Calophyllum caloba in den Ebenen des Orinoko, wo man ihn mit dem Namen *Palo di Maria* bezeichnet, und im Cauco unter dem Namen *Palo di Aceite* gefunden habe.

In der Reisebeschreibung der Herren von Humboldt und Bonpland habe ich *l'Acceyti di Maria incolorum* als von *Calophyllum longifolium* herrührend bezeichnet gefunden; es unterliegt daher keinem Zweifel, dass der Baum, welcher dieses Harz liefert, zur Gattung *Calophyllum* gehört, und ich schlage in Folge dessen vor, die Substanz, welche den Gegenstand vorliegender

Abhandlung ausmacht, anstatt *Maynasharz* lieber *Calophyllumharz* zu nennen.

Diese Substanz gleicht, in Bezug auf ihre äusseren Eigenschaften, den meisten Harzarten; sobald man sie aber durch Auflösung in kochendem Alkohol gereinigt hat, erscheint sie in Form von kleinen durchsichtigen Prismen.

Wenn die Krystallisation langsam geschieht, so erhält man sehr schöne Krystalle von schöner gelber Farbe und von einer bei dieser Art von Materien ungewöhnlichen Grösse. Die Academie wird sich davon durch die Probe, welche ich die Ehre habe derselben vorzulegen, überzeugen können.

Die Bestimmung der Form dieser Krystalle ist durch Herrn De la Provostaye gemacht worden, und hier folgt die Berechnung, welche er die Güte hatte mir hierüber zu übergeben.

Das Calophyllumharz bildet sehr schöne Krystalle, welche zu dem monoklinoëdrischen Systeme (schiefes, rechtwinkliges Prisma) gehören.

Bezeichnung der Flächen:

$M = \infty P$,
$h = \infty P \infty$,
$T = (\infty P \infty)$,
$o = + P$,
$n = P \infty$,
$s = (P \infty)$.

Gemessene Winkel:

$b : s = 143^\circ\, 15'$,
$M : T = 119^\circ$,
$h : b = 101^\circ\, 17'$,
$M : s' = 98^\circ\, 45'$ beinahe,
$h : n = 139^\circ\, 35'$,
$h : M = 150^\circ\, 30'$.

Werth der Axen: $a : b : c = 1{,}347 : 1 : 1{,}769$.

Neigung der Axen: a und b . . . $V = 78^\circ\, 43'$.

Das gereinigte Harz hat bei der Analyse folgende Resultate geliefert:

I. 0,387 Substanz gaben 0,255 Wasser und 0,954 Kohlensäure.
II. 0,423 Substanz lieferten 0,280 Wasser u. 1,046 Kohlensäure.
III. 0,491 Substanz erzeugten 0,321 Wasser u. 1,217 Kohlensäure.
IV. 0,502 Substanz gaben 0,330 Wasser und 1,245 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben, in Hundertel übertragen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	67,22	67,43	67,59	67,63
Wasserstoff	7,31	7,34	7,25	7,29
Sauerstoff	25,47	25,23	25,16	25,08
	100,00	100,00	100,00	100,00,

Resultate, welche durch folgende Formel ausgedrückt wer können:

$$C_{14}\,H_9\,O_4\ ^{*)},$$

welche giebt:

C_{14}	=	1050,0	67,20
H_9	=	112,5	7,20
O_4	=	400,0	25,60
		1562,5	100,00.

Dieses stellt die Formel der Benzoësäure dar, zu welc 3 Aequivalente Wasserstoff hinzugetreten sind.

Ich versuchte das Aequivalent dieser Substanz zu bestimm indem ich ein Silbersalz davon bildete; aber sechs verschied Bereitungen dieses Salzes haben kein übereinstimmendes Resu geliefert.

Man erhält dieses Salz, indem man das Harz in kaustisch Ammoniak auflöst, das Uebermaass von Ammoniak verjagt die klare Lösung durch neutrales salpetersaures Silber fällt.

Dieses Harz verhält sich wie eine Säure; es verbindet s mit Basen, löst sich leicht in Kali, Natron und Ammoniak, sel in der Kälte; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Al hol, Aether, ätherischen und fetten Oelen.

Seine Dichtigkeit ist 1,12; es schmilzt bei ungefähr 105° zu einem durchsichtigen Glase. Einmal geschmolzen, bleibt lange Zeit flüssig und wird erst bei etwa 90° C. wieder fest.

Bei der trockenen Destillation liefert es empyreumatis Oele und hinterlässt einen kohligen Rückstand.

Die Essigsäure löst es sogar kalt auf, eben so auch Schwefelsäure; die letztere giebt damit eine schöne rothe Far aber Wasser schlägt daraus das unveränderte Harz wieder nied

*) C = 75, H = 12,5.

Durch Erwärmung dieser Substanz mit einem Gemenge von ›ppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird Kohlensäure ei und es bildet sich zugleich Ameisensäure, deren Vorhanden-in und unterscheidende Eigenschaften leicht nachzuweisen sind.

Das Chlor und Brom reagiren gleichfalls auf das Harz, aber ehr langsam, und ergeben nichts Bestimmtes.

Wenn man diese Substanz mit rauchender Salpetersäure be-andelt, so entsteht eine sehr lebhafte Einwirkung. Durch ällen mit Wasser erhält man eine stickstoffhaltige Säure von elblich-weisser Farbe, unkrystallisirbar und löslich in Alkohol nd Aether. Zwei verschiedene Bereitungen dieser Säure gaben ei der Analyse nicht dasselbe Resultat.

Wenn man auf dieses Harz Salpetersäure von 36° einwirken isst, entwickeln sich viel röthliche Dämpfe, vorzüglich in der Färme, und es bildet sich eine flüssige und flüchtige Säure, elche alle Eigenschaften der Buttersäure besitzt. Es bleibt in er Retorte eine Flüssigkeit zurück, welche durch Concentration xalsäure in kleinen Krystallen absetzt.

Ausserdem bildet sich eine krystallisirbare Säure, welche in Fasser löslich und durch Kalksalze nicht fällbar ist; da mir jedoch ur eine kleine Quantität Substanz zu Gebote stand, so konnte ich ieselbe nicht genauer untersuchen.

XIV.

Versuche über die Mästung der Gänse.

Ausgeführt durch **J. Persoz.**

(Auszug.)

(Berichterstatter: Magendie, Dumas, Boussingault.)

(*Compt. rend. T. XVIII. No. 7.*)

— — Ich verschaffte mir zehn Gänse von demselben Alter und möglichst gleicher Stärke. Ich beraubte sie ungefähr wäh-rend zwölf Stunden aller Nahrung und wog sie am Ende dieser Zeit, um ihr gegenseitiges Gewicht festzustellen. Eine derselben, No. 10, wurde sogleich geschlachtet, und ich bestimmte:

1) Das Gewicht des Blutes gleich . . . . . . 0,157 K.
2) Das des Fettes, welches die Eingeweide umgab 0,100 -
3) Das des Fettes, welches sich in dem unter der Haut befindlichen Gewebe und den anderen Theilen des Körpers befand . . . . . . 0,212 -
4) Und endlich das Gewicht der Leber . . . 0,061 -

Vermittelst dieser Data berechnete ich durch Hypothese das respective Gewicht aller dieser Theile in den neun mir noch übrig gebliebenen Gänsen in dem Augenblicke, wo ich sie zum ersten Male der Fütterung mit Maïs unterwerfen wollte. Die aus dieser Berechnung sich ergebenden Zahlen sind in einer der meiner Abhandlung beigefügten Tabellen, der Tabelle *C*, verzeichnet, im Gegensatze zu dem durch die Versuche erhaltenen Gewichte derselben Theile.

Die Quantitäten Maïs, welche diese neun Gänse verzehrten, finden sich in der Tabelle *A* verzeichnet. Man wird nicht ohne Erstaunen bemerken, dass eine derselben, No. 2, bis auf 650 Gr. Maïs täglich gefressen hat, was ziemlich den fünften Theil ihres eigenen Gewichtes ausmacht.

Um die Quantität Fett, welche sich in ihnen bildete, schätzen zu können, wog ich sie alle in bestimmten Zeiträumen; diese Wägungen wurden unmittelbar vor der Abendfütterung vorgenommen, welche zwölf Stunden nach der Morgenfütterung stattfand, und um der wirklichen Vergrösserungszahl möglichst nahe zu kommen, zog ich von jedem der erhaltenen Gewichte die Hälfte des Gewichtes der letzten Fütterung ab. So wurde zum Beispiel die Gans No. 1 am 4. December Abends gewogen; ihr wirkliches Gewicht war 4,055 K.; da sie aber am Morgen 217 Gr. Maïs gefressen hatte, so vermuthete ich, dass sich die Hälfte davon noch in den Eingeweiden des Thieres befände, und nahm daher die Ziffer 4,055 K. — 108 = 3,947 K. an. Indem ich auf diese Art verfuhr, glaubte ich immer so viel als möglich wieder auf den Zustand, in welchem sich die Gänse befanden, als ich sie das erste Mal wog, zurückzukommen.

Man ersieht zugleich aus der Tabelle *B* die Zeiträume, in welchen die verschiedenen Wägungen vorgenommen worden sind (sieben Tage), und die Gewichtszunahme, welche jede Gans während jedes Zeitraumes erlitten hat.

In der Columne a derselben Tabelle befinden sich die Zahlen, welche das Mittel der täglichen Zunahme darstellen; die Columne e giebt die Quantität Maïs an, welche jede Gans verzehrte. Indem ich die Vergrösserungszahl der Gänse mit 100 multiplicirte und durch die Menge des angewandten Maïs dividirte, konnte ich das Verhältniss zwischen der Menge des verzehrten Maïs und der Zunahme der Gänse bestimmen.

In die zehn ersten Columnen $a\,a'$, $b\,b'$, $c\,c'$, $d\,d'$, $e\,e'$ der Tabelle C stelle ich die berechneten Quantitäten Blut, Leber und Fett, welche ich in den ungemästeten Gänsen als vorhanden annehme, in Vergleich mit den correspondirenden Quantitäten Blut, Leber und Fett, welche ich in den Gänsen nach der Mast vorfand. Die Zahlen in der Columne f bezeichnen die Quantität Fett, welche sich während der Fütterung gebildet hat. Diese Zahlen wurden durch Abzug der in den mageren Gänsen als schon gebildet gedachten Quantität Fett von der Totalsumme des gesammelten Fettes festgestellt. Die Columne g zeigt die Gesammtzunahme jeder Gans, damit man diese Vergrösserungszahl mit derjenigen vergleichen könne, welche die aus jeder Gans gewonnene Menge Fett ergiebt. In der Columne h erscheinen die durch jede Gans verzehrten Quantitäten Maïs; in der Columne i die Quantität Fett, welche dieser Maïs repräsentirt; endlich findet man in der Columne k die Differenz aufgeführt zwischen den durch die Fütterung mit Maïs gebildeten Quantitäten Fett und der, welche sich in dem Maïs befand, indem man, was in Wahrheit nicht der Fall sein kann, annimmt, dass diese letztere der Gans gänzlich zu Gute gekommen wäre.

Werfen wir einen Blick auf die Tabelle A, so finden wir, dass die Gänse nicht gleich lange die vorher beschriebene Art der Fütterung ausgehalten haben; dass einige am Abende des neunzehnten Tages getödtet werden mussten, während andere bis zum vier und zwanzigsten Tage gemästet werden konnten. Hier zu Lande stimmen alle Personen, welche sich mit dem Mästen der Gänse beschäftigen, darin überein, dass sie behaupten, eine Gans könne nicht mit Vortheil gemästet sein, wenn man genöthigt ist, sie entweder vor dem 18. oder nach dem 24. Tage der Mast zu tödten.

Aus dem Inhalte der Columnen a und b der Tabelle B ersieht man, dass alle Gänse an Gewicht zugenommen haben, aber dass diese Zunahme bei den Gänsen No. 1 und No. 5 schwach war,

welche in Folge eines schädlichen Einflusses in dem Zeitraume von zwei Tagen beide bedeutend von ihrem Gewichte verloren haben.

Die Gans No. 1 wog am 14. December	4,350 K.
und den 16. wog sie nicht mehr als	3,755 -
Differenz oder Verlust	0,595 -

Die Gans No. 5 wog am 18. December	4,458 K.
und am 20. wog sie nicht mehr als	4,016 -
Differenz oder Verlust	0,442 -

Am 14. December benachrichtigte mich die Frau, welche die Besorgung meiner Gänse übernommen hatte, dass diejenige Gans, welche mit No. 1 bezeichnet war, sogleich abgeschlachtet werden müsse, weil, sagte sie, wenn man fortführe sie zu mästen, dem Thiere die Nahrung nicht allein nichts mehr nützen, sondern dass es sogar noch von seinem Gewichte verlieren würde. Begierig, diese Behauptung bestätigt zu sehen, wollte ich, dass man fortführe die Gans wie vorher zu behandeln, und sah zu meinem grossen Erstaunen, dass sie am zweiten Tage schon, wie ich weiter oben sagte, 0,595 K. verloren hatte.

Während dieser Periode, welche ich die der Verminderung nennen werde, waren die Excremente dieser Gans milchig und enthielten, wie ich später sah, viel mehr Fett als die der anderen Gänse. Dieser flüssigen und milchigen Eigenschaften wegen hatte die schon erwähnte Frau für nöthig erachtet, die Gans No. 1 zu tödten.

Diese Erscheinung der Gewichtsabnahme schien mir so interessant, dass ich mir vornahm, sie in allen ihren Einzelheiten an der Gans No. 5 zu beobachten, dieselbe erstickte jedoch.

Ich werde nicht verfehlen, bei erster Gelegenheit diese Thatsache, welche mir der Aufmerksamkeit würdig scheint, genauer zu untersuchen.

Ich muss bekennen, dass die Zunahmen, welche den zwei oder drei letzten Tagen der Mast entsprechen, nicht streng richtig sind, und dass sie in Betracht der schlechten Verdauung, welche der krankhafte Zustand in dieser letzten Zeit der Mast herbeiführt, zum grössten Theil als etwas zu hoch angesehen werden müssen. So habe ich in den Verdauungswerkzeugen einiger Gänse 230—

250 Gr. sowohl Maïs, als breiartige Stoffe gefunden, während sich in den Eingeweiden der vor der Mast getödteten Gans No. 10 nur 55 Gr. Excremente fanden. Wenn man jedoch diese letzten Zunahmen ausser Acht lässt und nur die der 14 bis 20 ersten Tage der Fütterung mit Maïs berücksichtigt, so sieht man, dass die Zunahme, im Verhältniss zur consumirten Nahrung berechnet, bis auf zwei oder drei Ausnahmen, immer im Abnehmen begriffen gewesen ist.

Die Zahlen in den Columnen *a* und *a'* der Tabelle *C* zeigen, dass sich das Gewicht des Blutes bei allen, ausgenommen bei den Gänsen No. 1 und 5, fast verdoppelt hat. In dem Blute, welches ich aus den mit Maïs gemästeten Gänsen erhielt, fand ich ziemlich merkliche Veränderungen. Bisweilen war es ganz roth, bisweilen röthlich-weiss, was am häufigsten vorkam, bisweilen endlich ganz weiss, und hatte das Ansehen von Rahm. In dem zweiten Falle scheidet es sich in zwei Substanzen: die eine ist roth und setzt sich in der Form von Klumpen ab; die andere ist flüssiger und ihren äusseren Eigenschaften nach der Milch ähnlich. Dieser wässerige Theil enthält nur Spuren Eiweissstoff; denn erhitzt oder mit Salpetersäure behandelt, giebt er nur ein schwaches Coagulum.

Das aus den fetten Gänsen erhaltene Blut ist auch von dem der mageren Gänse durch die Menge Fett, welche es enthält, verschieden. Man kann es leicht davon trennen und erhält es in Form einer öligen Flüssigkeit durch einfaches Eintrocknen des Blutes, und noch leichter durch Aether.

Was die physischen Eigenschaften des fetten Körpers, welcher sich im Blute der fetten Gänse findet, betrifft, so zeigen dieselben viel mehr Aehnlichkeit mit dem Fette des Maïs als mit dem, welches man entweder in dem Netze oder dem unter der Haut befindlichen Gewebe vorfindet, was ich ein wenig später, durch vergleichende Betrachtung der chemischen Eigenschaften dieser fetten Stoffe, beweisen zu können hoffe.

An die Leber einer so gemästeten Gans legt sich viel Fett an. Durch Vergleichung der in die Columnen *b* und *b'* der Tabelle *C* eingetragenen Zahlen sieht man, dass die Zunahme der Leber, bis auf zwei Ausnahmen, das Fünf- bis Sechsfache des ursprünglichen Gewichtes dieses Organes betragen hat. Die Lebern der Gänse No. 1 und 5, anstatt fest und weiss wie die der sieben anderen zu

sein, waren bräunlich, mit Blut injicirt, schlaff und schwammig, sie zeigten mit einem Worte alle physischen Merkmale einer Volumensverminderung, die sich durch den Verlust, welchen diese beiden Gänse erlitten hatten und welcher auch für die Leber nicht ohne Folgen bleiben konnte, erklärt. Ich glaubte eine gewisse Beziehung zwischen der Entwickelung der Leber und der des Fettes zu bemerken. Wenn nun aber dieses richtig ist, so muss es auch das Umgekehrte sein, und zwar in sofern, dass der Zusammenhang, welcher sich bei der Zunahme herausstellt, sich auch bei der Verminderung herausstellen muss.

Was diesen letzten Punct betrifft, so fielen meine Beobachtungen der Leber, sowohl der mageren als der fetten Gänse, immer dahin aus, dass das Gewicht der Leber ungefähr die Hälfte des Gewichtes des aus den Eingeweiden erhaltenen und ungefähr den vierten Theil des über die übrigen Körpertheile des Thieres verbreiteten Fettes betrug.

	Gans No. 10 nicht gemästet.	Gans No. 5 gemästet, aber erstickt.	Gans No. 9 gemästet.
Gewicht der Leber . .	0,062 K.	0,160 K.	0,335 K.
Gewicht des Fettes der Eingeweide	0,100 -	0,370 -	0,605 -
Gewicht des Fettes, welches in den übrigen Theilen der Gans gefunden wurde	0,212 -	0,762 -	1,065 -

Jedenfalls darf man diesen Beobachtungen über den Zusammenhang, welcher zwischen der Leber und dem Fette einer Gans zu bestehen scheint, nicht mehr Wichtigkeit beilegen, als sie wirklich haben, um so mehr, da sie sich nur auf eine so kleine Anzahl Beispiele gründen.

Indem man die Zahlen der Columne *e'*, welche die in den gemästeten Gänsen gefundene Quantität absolutes Fett vorstellen, mit den in der Columne *g* verzeichneten Zahlen, welche die Gewichtszunahme ausdrücken, vergleicht, so findet man, dass diese letzteren für die No. 1, 2, 5, 6, 7, 8 und 9 geringer als die gefundene Quantität Fett sind. Bei den Gänsen No. 1 und 6 ist die Zahl, welche ihre absolute Gewichtszunahme ausdrückt, nicht

allein niedriger als die, welche die Gesammtmenge Fett giebt, sondern sie ist auch noch um das Gewicht des Fettes, welches sich in der magern Gans finden musste, vermindert. Ich glaube, dass die Ausnahme, welche ich so eben angegeben habe, nicht stattgefunden haben würde, wenn ich die wirkliche Zahl der Gewichtszunahme der gemästeten Gänse hätte aufstellen können, und dass es ein Theil des Thieres selbst sein muss, welcher auf irgend eine Art zur Fettbildung beigetragen hat. Aber diese schwierige Berechnung wurde unmöglich, weil, wie ich schon oben bemerkt habe, sich in vielen Gänsen noch unverdaute Nahrungsmittel befanden, von denen das unbekannte und unbestimmbare Gewicht der Excremente, welche die Gänse bei ihrer Wägung am Anfange der Untersuchung enthielten, nicht abgezogen werden konnte.

Zu Unterstützung der Behauptung, dass die gemästeten Gänse weniger fleischig als die mageren sind, führe ich an, dass ich bei Bestimmung der Muskelfaser einer mageren Gans 0,881 K. fand, während die Muskelfaser einer fetten Gans nur 0,798 K. wog. Wenn diese Behauptung im Widerspruche mit den Beobachtungen des Herrn Liebig zu stehen scheint, so darf man dieses sonder Zweifel nur dem Umstande zuschreiben, dass der durch diesen berühmten Chemiker angegebene Versuch unter Umständen ausgeführt wurde, welche von denen, auf welche ich meine Meinung basirt habe, ganz verschieden sind. Erstens wog die zu Giessen gemästete Gans nur 2 K., als zu dem Versuche geschritten wurde, während die Gänse, welche ich mästen liess, im Durchschnitt mehr als 3 K. wogen, woraus zu schliessen ist, dass das Thier noch nicht ausgewachsen war, und dass der Maïs, welchen es verzehrte, ihm erst zu seiner Entwickelung gedient hat. Zweitens würde die Gans, von welcher es sich handelt, wenn sie auf die im Elsass gebräuchliche Art gemästet worden wäre, gewiss diese Behandlung nicht sechs und dreissig Tage ausgehalten haben, oder wenn sie wirklich so lange gelebt hätte, so müsste sie den Tag über weniger als die meinigen gefressen haben. Man sieht in der That, dass, während diese hier im Durchschnitt täglich 494 Gr. frassen, die Gans, von welcher Herr Liebig berichtet, nur 333 Gr. frass. Endlich müssen wir noch darauf Rücksicht nehmen, dass diese letzte Zahl immer noch nicht die genaue Angabe von dem durch die Giessener Gans täglich consumirten Maïs

liefert, in sofern nämlich, ob man sich, wie ich es in Strassburg gethan habe, alten Maïses bediente, dessen nährender Werth viel grösser als der von frischem Maïs ist. Es ist diess hier so wohl bekannt, dass von altem Maïs im Durchschnitt das Hectolitre 15 bis 16 Francs gilt, während ein Hectolitre neuer Maïs nur mit 10 Fr. 15 Cent. bezahlt wird.

Ich glaube, dass dieser so wohlbekannte Vorzug des alten Maïs vor dem neuen sich durch die Austrocknung erklären lässt, welche der Maïs während seines Liegens an der Luft erleidet. Dieses Austrocknen, welches die Verminderung des Maïs zur Folge hat, muss nothwendig seine nährende Kraft vermehren. Damit aber diese Auseinandersetzung vollkommen befriedigend würde, so musste ich die Zahlen, welche 1) den Betrag der Austrocknung, 2) die Zinsen des Capitals und 3) den Gewichtsverlust ausdrücken, addiren; ich erhielt eine Summe, welche, zum Preise des neuen Maïs hinzugefügt, ungefähr den mittleren Preis des alten Maïs gab.

Um die Austrocknung, welche der Maïs durch sein Liegen an der Luft erleidet, kennen zu lernen, habe ich die Gewichte gleicher Volumina alten und neuen Maïses verglichen.

Aus den in der Kaufhalle hiesiger Stadt gemachten Wägungen ergab sich das Gewicht eines Hectoliters alter Maïs wechselnd von . . . . 72 auf 78 Kilogr.
und das eines Hectoliters neuer Maïs wechselnd von . . . . 65 auf 73 -

Unterschied $\frac{7 + 5}{2} = 6.$

Andererseits habe ich durch Wägungen nach einem kleineren Maassstabe folgende Resultate erhalten:

Alter Maïs, von derselben Qualität als der, welchen ich zum Fettmachen der Gänse anwandte.

Gewicht von 1 Litre	0,767 K.	Mittel: 76,73 K. das Hectolitre.
— — —	0,765 -	
— — —	0,770 -	
	2,302.	

Neuer Maïs, welcher so eben ausgefallen war.

Gewicht von 1 Litre	0,669 K.	Mittel: 66,93 K. das Hectolitre.
— — —	0,664 -	
— — —	0,675 -	
	2,008.	

Nach diesen Angaben kann man ohne Furcht, sich viel von er Wahrheit zu entfernen, den durch Austrocknen verursachten erlust auf 10 Procent schätzen. Wenn man nun die Interessen s Capitals zu 5 Proc. und den Verlust zu 3 Proc. anschlägt, so ürde die Gesammtsumme von 18 Proc. zum mittleren Preise des ischen Maïs hinzuzufügen sein.

Dieser ist	Fr. 10,50
Die Zinsen und der Verlust .	- 1,89
Der Preis des alten Maïs müsste demnach nur	Fr. 12,39 anstatt 15,50 sein.

Diese Vergleichung zwischen dem berechneten und dem wirklichen Preise des alten Maïs zeigt, dass der Vorzug, welchen er geniesst, zum grössten Theile einer noch unbekannten, diesem Samen, sobald er ein gewisses Alter erreicht hat, eigenen Ursache oder vielmehr Eigenschaft zugeschrieben werden muss. Es entsteht die Frage, ob diese Eigenschaft in Beziehung zu der Thatsache steht, welche ich jetzt mittheilen werde und nach welcher alter Maïs mehr Oel als frischer Maïs enthält. Es würde von meiner Seite voreilig sein, wollte ich mich schon jetzt bestimmt darüber aussprechen. In 100 Theilen eines im Jahre 1842 geernteten Maïs fand ich 7,850 Oel, und in 100 Theilen eines im Jahre 1843 geernteten und am 20. Januar 1844 ausgekörnten Maïs fand ich 3,400 Oel.

Wenn ich früher auf diesen wichtigen Punct aufmerksam geworden wäre, so hätte ich Versuche mit dem Maïs in dem Augenblicke, wo er geerntet wurde, anstellen und dieselben von Zeit zu Zeit wiederholen können, um zu sehen, ob er nicht wirklich, wie viele andere Früchte und Sämereien, indem er älter wird, eine Art Zeitigung erleidet, welche in dem Maïs die Entwickelung einer grösseren Menge Fett zur Folge hat.

Sollten neue Versuche über diesen Gegenstand die von mir berichtete isolirte Thatsache bestätigen, so würde sich dadurch

die Verschiedenheit in den Angaben erklären, welche in Bezug auf die in dem Maïs enthaltene Quantität Oel zu Paris und Giessen von gleich tüchtigen Chemikern erhalten wurden.

Nach einigen enthält der Maïs 7 bis 9 Proc. Fett.

Nach anderen enthält der Maïs 1 bis 4 Proc. Fett.

Nach noch anderen enthält er gar keines.

Durch die Zahlen in der Columne *k* ist der Unterschied, welcher zwischen dem Gewichte des in der Gans gebildeten Fettes und dem Gewichte des in dem Maïs enthalten gewesenen Fettes ersichtlich, und ich beweise schliesslich, dass sich eine bedeutende Menge Fett auf Kosten des im Maïs enthaltenen Zuckers und Stärkemehls bilden musste. Da aber die Excremente *) einer Gans, sobald sie gut verdaut, nur die eigentliche Kleie mit etwas Fett enthalten, so muss man auch zugeben, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das Fett des Maïs zu einem gewissen Theile zu dem in der Gans gefundenen Fette beitragen muss.

Sollte aber auf der anderen Seite dadurch, dass die fetten Stoffe, welche sich in den Nahrungsmitteln befinden, einen so wohlbekannten Einfluss auf die Thiere üben, welche sich von ihnen nähren, auch gesagt sein, dass diejenigen Nahrungsmittel, in welchen sich kein Fett befindet, unfähig zur Mast der Thiere sind? Diess ist ein Punct, welchen die Untersuchung noch nicht nachweisen konnte, denn es ist durchaus keine Antwort auf diese Frage, wenn man sagt, man könne Schweine mit Kartoffeln fett machen. Denn man fügt zu dieser Nahrung doch immer entweder fette Flüssigkeiten oder einige Substanzen hinzu, welche Fett enthalten. Unter diesen Umständen ist in dieser Hinsicht immer noch nichts entschieden.

Die nachgewiesene Thatsache der Verminderung des Eiweissstoffes in dem Blute der fetten Gänse, die der Mitwirkung, welche die Substanz der Gans bei der Fettbildung selbst zu haben scheint, lässt mich glauben, dass man vielleicht durch reines Stärkemehl, gemengt mit einer stickstoffhaltigen Substanz (Eiweiss oder Käsestoff) dahin gelangen würde, eine von allem Fette freie Nahrung für die Gänse zusammenzusetzen. Wenn ich durch dieses Mittel,

*) Das Gewicht der ausgetrockneten Excremente betrug bei meinen Versuchen 12 bis 15 Proc. von dem des gefressenen Maïs. 100 Theile getrockneter und nachher gepulverter Excremente lieferten, mit Aether behandelt, 9 bis 10,5 Proc. Oel.

3) Dass während der Mast das Blut der Gänse seine Zusammensetzung ändert, dass es reicher an Fett wird und dass der Eiweissstoff daraus verschwindet oder sich darin verändert.

4) Dass endlich eine gewisse Beziehung zwischen der Entwickelung der Leber und der Menge des producirten Fettes zu bestehen scheint.

XV.
Ueber das Silbersuperoxyd.

(Briefliche Mittheilung von Hrn. Prof. Fischer in Breslau.)

Im Jahr 1828 habe ich dieses sogenannte Superoxyd des Silbers in Kastner's Archiv f. d. ges. Naturk. (Bd. XVI. S. 210) umständlich beschrieben und auf seine wesentlich verschiedenen Eigenschaften von den anderen Metallsuperoxyden aufmerksam gemacht, die ich um so mehr mich veranlasst fühle, hier ausführlich mitzutheilen, als sie Wallquist ganz unbekannt geblieben sind.

Zu den verschiedenen Eigenschaften dieses Superoxyds gehört:

1) dass es nur auf galvanischem und nicht auf chemischem Wege darstellbar ist, und zwar nur aus den beiden Silbersalzen, dem schwefelsauren und salpetersauren, jedoch mit dem Unterschiede, dass es aus der salpetersauren Auflösung, wenn sie nicht gar zu sehr verdünnt ist, immer krystallisirt, aus der schwefelsauren hingegen unkrystallisirt erhalten wird.

2) Dass das aus der salpetersauren Auflösung erhaltene beim Erhitzen schwach verpufft, unter Lichterscheinung, und *gelbe Dämpfe* — salpetrige Säure — entwickelt, das aus der schwefelsauren Auflösung dargestellte ohne diese Erscheinung zersetzt wird.

3) Dass das aus dem salpetersauren Silberoxyd erhaltene, *Salpetersäure*, oder salpetrige Säure, oder irgend ein Oxyd des Stickstoffes, welches bei der Zersetzung und der Abscheidung des Sauerstoffes zur Salpetersäure sich verbindet, — so wie das aus dem schwefelsauren Salze dargestellte *Schwefelsäure* enthält.

4) Dass beide in Salpetersäure sich leicht und ohne Luftentwickelung mit *brauner* Farbe auflösen, welche Auflösung in verschlossenen Gefässen unverändert bleibt, an der Luft hingegen oder beim Verdünnen mit Wasser sich entfärbt, indem sich Sauerstoff entwickelt und Silberoxyd aufgelöst bleibt.

Was ferner das Verhalten zur Salzsäure betrifft, nämlich Chlor zu entwickeln, so findet dieses bei allen Superoxyden statt, und dass es in Ammoniak unter starker Luftentwickelung (Stickluft) aufgelöst wird — was bei den anderen Superoxyden nicht der Fall ist — beruht offenbar auf der starken Verwandtschaft des Ammoniaks zum Silberoxyd. Dagegen muss

5) als eigenthümlich das Verhalten zur Salmiakauflösung bezeichnet werden, indem es sich schnell und unter starker Luftentwickelung in Chlorsilber verwandelt, welches zum Theil darin aufgelöst wird, nämlich als Chlorsilberammonium, der grösste Theil des Chlorsilbers aber ungelöst bleibt. Die Kochsalzauflösung ist unmittelbar ohne Wirkung, erst nach einiger Zeit findet eine schwache, beim Sieden aber ebenfalls eine vollständige Zersetzung unter Luftentwickelung statt, wobei Chlorsilber sich abscheidet und die Flüssigkeit freies Natron enthält. Dass dieses bei den anderen Superoxyden nicht stattfindet, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.

Von dem Gehalte an Salpetersäure oder salpetriger Säure etc. als einem wesentlichen Bestandtheile dieser Verbindung haben sich mehrere berühmte Chemiker, welchen ich dieses Präparat mitgetheilt habe, vollkommen überzeugt*). Auch ist von ihnen wie von mir die Analyse dieses Superoxyds unternommen worden; da aber das erhaltene Verhältniss des Silbers und des Sauerstoffes den einfachen Proportionen der M. G. dieser Stoffe nicht sehr entsprach, was noch mehr bei dem Gehalte der Salpetersäure oder des salpetersauren Silberoxyds als Bestandtheil der Fall war, und auch eine nicht unbedeutende Abweichung in diesem Verhältnisse

*) Berzelius hatte in seinem 10. Jahresbericht S. 90 bei Anführung meiner Notiz aus Kastner's Archiv bemerkt: „Wie die Gegenwart dieser Säuren (nämlich der Salpetersäure in dem einen und der Schwefelsäure in dem anderen Superoxyd) bewiesen wurde, hat er nicht angegeben.“ Ich glaubte nichts darauf erwiedern zu dürfen, da wir für die Schwefelsäure ein so empfindliches Reagens besitzen und die Salpetersäure sich durch das angegebene Verhalten beim Erhitzen kund giebt. Dass ich aber das Präparat sorgfältig ausgesüsst hatte, musste ich als sich von selbst verstehend voraussetzen.

selbst bei den verschiedenen Methoden der Analyse sich erg
so habe ich die erhaltenen Resultate noch nicht mitgetheilt.
entsprechendsten war das Ergebniss eines im Jahr 1840 gemac
ten Versuchs, nach welchem dieser Körper als eine Verbind
von 1 M. G. Silbersalz — schwefelsaures oder salpetersaures
und 2 M. G. Superoxyd $= Ag_2\,O_5$ betrachtet werden könn
also nach der Formel $\dot{A}g\,\ddot{\ddot{N}} + 2\,Ag_2\,O_5$, wie ich solches in
„Uebersicht der Arbeiten etc. der schlesischen Gesellschaft
Jahr 1840" angegeben habe. Spätere Versuche aber fielen we
übereinstimmend aus.

Indem ich nunmehr den Grund dieser Abweichungen auf
funden habe, hoffe ich im Stande zu sein, die Natur und Zus
mensetzung dieses Körpers genau ausmitteln zu können.

Zu diesem Behufe muss ich mir eine verhältnissmässig gro
Quantität dieses Körpers bereiten, womit ich eben beschäftigt

Für jetzt will ich nur noch den Grund der abweichenden R
sultate bei der Analyse dieses Körpers angeben, indem dad
jeder Verdacht beseitigt wird, als wäre die Salpetersäure oder
salpetersaure Silberoxyd etc. kein wesentlicher Bestandtheil die
Körpers, sondern nur durch das nicht sorgfältige Aussüssen m
chanisch damit verbunden. Dieser Grund beruhet auf dem eige
thümlichen Verhalten zum Wasser. Wird nämlich das Präpar
nachdem es — die Krystalle zerrieben — auf ein Filter ge
bracht und so lange mit kleinen Quantitäten ausgesüsst worden
bis das Durchfiltrirte keine wahrnehmbare Wirkung auf Salzsäu
zeigt, in ein Gefäss gethan und mit Wasser digerirt, so reagirt
Abfiltrirte immer wieder auf Salzsäure, so oft auch dieses Ein
wirken des Wassers stattgefunden hat, was in noch höhere
Grade der Fall ist, wenn das Wasser kochend einwirkt. Diesem
nach bewirkt das Wasser eine geringe Zersetzung, wobei Sauer-
stoff entwickelt und Silberoxyd nebst salpetersaurem Silberoxyd
aufgelöst wird. Diese Zersetzung scheint aber nicht gleichmässig,
sondern verschieden nach der verschiedenen Menge und der Tem-
peratur des Wassers zu sein, und daher ist das rückständige Un-
zersetzte in abweichenden Verhältnissen zusammengesetzt. Aber
wie gross auch die Menge des angewandten Wassers war, *das
rückständige, ungelöst gebliebene Superoxyd zeigt noch immer sei-
nen Gehalt an Salpetersäure*, demnach das angegebene Verhalten
beim Erhitzen: Entwickelung gefärbter Dämpfe etc., was wohl

am sichersten darthut, dass diese Säure ein integrirender Bestandtheil dieses Körpers ist.

Was nun die von W. vorgenommene Analyse betrifft, so ist es natürlich, da ihm meine Bemerkungen über diesen Körper ganz unbekannt waren und er ihn nur als aus Silber und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtete, dass er das Verhältniss dieser Bestandtheile durch blosses Erhitzen auszumitteln suchte. Auch ist es nicht auffallend, dass er dabei die gefärbten Dämpfe nicht wahrgenommen hat. Aber aus der Uebereinstimmung des gefundenen Gehaltes an Silber und Sauerstoff mit dem nach $Ag\ O_2$ berechneten kann ich um so weniger einen Beweis für die Abwesenheit der Salpetersäure anerkennen, als der angegebene Gehalt an Silber bedeutend grösser ist, als er in 7 Versuchen von mir und einigen Freunden erhalten wurde, wovon der Grund wohl der ist, dass W. das Superoxyd nicht so stark und anhaltend erhitzt hat, wie es durch das gegenwärtige salpetersaure Silberoxyd nöthig ist; diesen Bestandtheil nicht ahnend, hat er wahrscheinlich einen geringeren Grad der Hitze und auch nur so lange angewandt, als Luftentwickelung stattgefunden hat.

Was W. am Schlusse seines Aufsatzes von dem Bleisuperoxyd angiebt, habe ich ausführlich in der 1830 herausgegebenen Schrift „das Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galv. Elektricität etc.“ angegeben, wobei ich zugleich die Stärke der Elektricität erörtert habe, welche zur Darstellung des einen oder des anderen Superoxyds erforderlich ist. Nach den angegebenen Versuchen sind kleine Säulen von 2 bis 5 einzölligen Kupferzinkplatten schon hinreichend, die bekannten Superoxyde von Silber, Blei, Kobalt, Nickel und Mangan*) aus ihren Salzen am + Pol darzustellen, während zur Reduction dieser Metalle am — P. nach der verschiedenen Natur des Metalles eine schwächere oder stärkere Elektricität als zur Bildung des Superoxyds nöthig ist. Daher bei dem einen Metallsalz die Reduction am — P. früher oder durch eine schwächere Säule erfolgt, als das Superoxyd am + P. sich darstellt, wie dieses beim Bleisalz der Fall ist; bei anderen findet das Umgekehrte statt, wie z. B. beim Kobaltsalz, indem das Superoxyd schon bei 5 der angegebenen Plattenpaare gebildet

*) So wie das später von Stromeyer auf chemischem Wege dargestellte Wismuthsuperoxyd.

wird, während die Reduction noch nicht bei 10 Paaren wahrzunehmen ist. Beim salpetersauren Silberoxyd findet beides zugleich statt und zwar schon durch 2 Paare, beim Mangansalz hingegen findet nur die Bildung des Superoxyds von 5 Paaren, aber keine Reduction selbst von den stärksten Säulen statt*).

XVI.
Notizen über den Guano.

Von

J. Girardin und *Bidard.*

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Série*, *Janv.* 1844. *T. X.*)

Bis vor einigen Jahren hatte man noch nicht daran gedacht, den Guano in Europa als Dünger zu benutzen. Englische, von den Küsten Peru's kommende Schiffe hatten grosse Massen davon als Ballast mitgebracht, man stellte in England und Frankreich viele Versuche an und die erhaltenen Resultate überstiegen die Erwartungen der Landwirthe bei weitem. Dieselben bezeugen einstimmig die Vorzüge dieses Düngemittels. 200 Kilogr. Guano und 25 bis 30 Kilogr. Kohle reichten vollkommen zur Düngung eines Hectare Getreideland zu.

Die Probe, welche wir in Folge des Wunsches der *Société d'Agriculture de Rouen* untersuchten, war ein grobes braunes Pulver von sehr starkem, stinkendem Geruche. Man konnte davon mechanisch zwei ganz verschiedene Theile trennen:

1) Einen braunen feuchten Staub, welcher eine grosse Menge kohlensaures Ammoniak enthält.

2) Kleine weissliche halbharte Körnchen, welche von dem vorerwähnten Staube sich nur durch den gänzlichen Mangel von kohlensaurem Ammoniak unterscheiden.

---

*) Das *habent sua fata libelli* habe ich wie bei manchem Andern, so besonders bei dieser Schrift erfahren. Gewiss enthält sie theoretisch viel Irriges und Falsches, zugleich aber viel factisch Richtiges, was einer Beachtung werth ist. Diese habe ich aber durchaus nicht erfahren, die Schrift blieb ganz unbekannt, daher so Manches später von Anderen mitgetheilt worden ist, was ich längst und ausführlich angegeben hatte. So z. B. über das Bleioxydhydrat, welches sich bei Einwirkung des Wassers auf das Metall bildet, über die verschiedenen Metalle, welche zur Reduction eines und desselben Metallsalzes angewandt werden können etc.

Diese kleinen Körnchen wurden der Analyse unterworfen, und wir fanden darin folgende Substanzen:

Harnsaures Ammoniak,
oxalsaures Ammoniak,
oxalsaures Kali,
oxalsauren Kalk,
phosphorsaures Ammoniak,
phosphorsaures Kali,
phosphorsauren Kalk,
phosphorsaure Magnesia,
schwefelsaures Kali }
Chlorkalium } sehr wenig.
fette Substanzen }

Diese Analyse weicht merklich von der im Jahre 1804 von Fourcroy und Vauquelin gemachten *) und der neueren, welche wir Herrn Wöhler verdanken, ab. Jedenfalls verbreitet diese, mit der der Excremente der Wasser- und Hausvögel fast identische Zusammensetzung Licht über den Ursprung dieser Substanz. Sie ist augenscheinlich das Product der Vogel-Excremente; da aber nach den Beobachtungen des Herrn von Humboldt die Reiher und die Flamingo's, welche die kleinen Inseln des Südmeers bewohnen, so enorme Massen Guano, wie auf diesen Inselchen vorhanden sind, nicht haben bilden können **), so ist es uns sehr klar, dass der Guano nicht der gegenwärtigen Zeit angehört, sondern dass er ein Koprolith oder das fossile Excrement vorsündfluthlicher Thiere ist.

Die Gegenwart des kohlensauren Ammoniaks in dem feinen, mittelst des Haarsiebes von den Körnchen getrennten Staube ist rein zufällig. Es ist wahrscheinlich, dass dieses das Zersetzungsproduct des harnsauren Ammoniaks ist, eine Zersetzung, welche unter dem Einflusse der atmosphärischen Feuchtigkeit leicht eintritt. In dieser Meinung bestärkt uns noch die Thatsache, dass die der Einwirkung der Luft ausgesetzten Körnchen sich bald spalten und in einen Staub zerfallen, welcher alsdann viel kohlensaures Ammoniak enthält; man kann dasselbe isolirt erhalten und mit Hülfe gelinder Wärme sublimiren. Von allen den Grundstof-

*) *Ann. de Chim.* 1. *Série. T. LVI. p.* 259.

**) S. die XVIII. Abhandlung. Die Red.

fen, welche den Guano bilden, sind die Harnsäure und das Ammoniak ohne Zweifel die wichtigsten. Ihrem Vorhandensein und der Reichhaltigkeit daran muss man ganz besonders die so sichtbaren düngenden Eigenschaften dieses werthvollen Stoffes zuschreiben. Wenn, was nicht zu bezweifeln ist, der Werth des Düngers grösstentheils von seiner Reichhaltigkeit an Stickstoff abhängt, und wenn die Schnelligkeit seiner Einwirkung in dem geraden Verhältniss zu der Schnelligkeit steht, mit welcher er seine stickstoffhaltigen löslichen oder flüchtigen Bestandtheile an die Pflanzen abgiebt, so ist der Vorzug, welchen der Guano vor dem grössten Theile der übrigen Düngemittel verdient, und die Geschwindigkeit, mit welcher er wirkt, leicht zu verstehen. Er hat durchaus mit dem Colombine oder Taubenmist, deren chemische Beschaffenheit unbeschadet eines viel geringeren Verhältnisses der ammoniakalischen Zusammensetzungen, gleiche Eigenschaften.

Um den Werth des Guano als Düngemittel zu bestimmen, haben wir mit aller möglichen Sorgfalt die Harnsäure und das Ammoniak, welche sich darin finden, bestimmt. Die Analyse zeigte uns, dass 100 Theile Guano enthalten:

18,4 trockene Harnsäure; diess giebt	6,13	Stickstoff,
13,0 Ammoniak; diess giebt	10,73	-

Hieraus folgt, dass 100 Theile Guano 16,86 Stickstoff repräsentiren.

Das Verhältniss der Harnsäure und des Ammoniaks in dem Guano kann nach dem Grade der Veränderung, welche er erlitten hat, variiren, eine Veränderung, welche, wie wir schon wissen, in der Umwandlung eines Theiles Harnsäure in kohlensaures Ammoniak besteht, dessen Flüchtigkeit den beständigen Verlust erleichtert. Nur auf diese Weise kann man sich die beträchtliche Verschiedenheit erklären, welche in Bezug auf den Stickstoff zwischen den Angaben der Herren Boussingault und Payen und den unsrigen besteht. Diese Herren erklären, nur Folgendes gefunden zu haben:

4,97 Proc. Stickstoff in dem normalen oder rohen Guano, und
5,39 Proc. Stickstoff in dem gesiebten und vom Staube getrennten Guano *).

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Série, année* 1841. *T. III. p.* 105.

Auch ist, während die Herren Boussingault und Payen als Aequivalent des gesiebten Guano die Zahl 7,41 angeben, für uns das Aequivalent derselben Substanz 2,37.

XVII.

Bemerkungen über die Analyse des Guano der Herren Girardin und Bidard.

Von

Payen und ***Boussingault.***

Bei Lesung eines Aufsatzes der Herren Girardin und Bidard in den *Annales de Chimie et de Physique* *) über die Zusammensetzung des Guano bemerkten wir sogleich eine sehr grosse Aehnlichkeit mit den Resultaten, welche wir bei einer Probe, die uns direct vom Minister des Landbaues zugefertigt worden war, erhalten hatten.

Diese Proben schienen in der That durch die Eigenschaften und den Geruch ähnlich; die Verfasser verglichen diesen Dünger mit dem Taubenmiste, wie auch wir gethan hatten. Vielleicht jedoch rührte der zu Rouen analysirte Guano aus einer anderen Quelle her, denn die Herren Girardin und Bidard berichten nichts über die Gegenwart des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks, welches in beiden Proben in ansehnlicher Menge vorhanden ist.

Es wäre diess jedoch kein Grund, um Verschiedenheiten in den Stickstoffverhältnissen bezüglich einer Probe von englischer Einfuhr nachzuweisen, wenn man nicht zu gleicher Zeit die Uebereinstimmung von Analysen einer Probe von bestimmterem Ursprunge darthun könnte.

Man wird überdiess bemerken, dass die Herren Girardin und Bidard irrthümlich unsere erste Abhandlung, veröffentlicht im Jahre 1841, anführen, in welcher der Guano gar nicht erwähnt wird; dass sie unter drei Analysen, welche in unserer zweiten, im Jahre 1842 veröffentlichten Abhandlung hinter einander aufgeführt sind, gerade die dritte weglassen, welche sich auf die ächte Probe bezieht, diejenige, welche ausserdem sich der Zusammensetzung des in Rouen untersuchten Guano sehr nähert.

---

*) *T. X. p.* 113. (*Janvier* 1844.)

Man wird hierüber durch folgenden Auszug *) urtheilen können, wo wir die von der unmittelbaren Analyse der Herren Girardin und Bidard hergeleiteten Resultate vergleichend aufstellen.

	Stickstoff in 100.	Aequivalent.
Normal-Guano, zu Paris untersucht .	13,950	2,86
Trockner Guano, desgleichen . . .	15,732	2,54
Stickstoff, durch die zu Rouen gemachte Analyse bestimmt	16,860	2,37

Es ist billig, hinzuzufügen, dass die Herren Girardin und Bidard vergessen haben, die Menge des hygroskopischen Wassers ihrer Probe zu erwähnen, oder zu sagen, ob ihre Folgerungen sich auf ausgetrockneten Guano beziehen; es ist unmöglich, hier eine entscheidende Vergleichung zwischen ihren und unseren Resultaten aufzustellen, welche übrigens nicht sehr abweichen können.

Unserer Ueberzeugung nach steht es jedoch fest, dass unter den ohne Unterschied unter dem Namen Guano verkauften Producten eine beträchtliche Verschiedenheit in dem Verhältniss des Stickstoffgehaltes stattfindet, und zwar in dem Verhältniss von 4,98 bis 13,95, so dass man zu demselben Preise Dünger kaufen konnte, welcher dreimal weniger werth war als der Guano der besten Sorte. Man wird auf den drei unten *) angegebenen Seiten der Abhandlung des Jahres 1842 Betrachtungen über die Anwendung und Mannigfaltigkeit des Guano finden. Jedenfalls muss es, wie wir schon bemerkt haben, für den Landwirth von grossem Interesse sein, ein im Handel vorkommendes Düngemittel, welches in Bezug auf seine Güte so verschieden ist, zu untersuchen oder durch competente Chemiker analysiren zu lassen.

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. VI. p.* 457. 458. 459.

XVIII.

Ueber den Guano *).

Vom

Prof. **E. Poeppig.**

Die abenteuerliche Hypothese, dass Guano aus „fossilen Excrementen vorsündfluthlicher Thiere“ bestehe, könnte allenfalls Entschuldigung finden, wenn nicht die meisten der Berichte über Peru, die seit der Mitte des 16. Jahrhunderts erschienen sind, jener Substanz und ihrer Entstehungsart gedächten. Die oberflächlichste Bekanntschaft mit den Aussagen der Augenzeugen und mit den natürlichen Verhältnissen der peruanischen Küste würde die Aufstellung jener Vermuthung verhindert haben. Die Unfruchtbarkeit des Landes zwischen dem Fusse der Andes und dem Ocean scheint zu allen Zeiten dieselbe gewesen zu sein, denn laut Garcilasso's Nachricht bedienten sich die Eingeborenen schon unter den ersten Inca's jenes Düngers in ihren Pflanzungen. Die ältesten spanischen Chronisten sprechen mit unverkennbarer Verwunderung von diesem Verfahren und seiner Nützlichkeit, keinem aber fällt es ein, den gebrauchten Stoff für etwas Anderes zu erklären als dasjenige, was er wirklich ist. Es mag genügen, aus der Menge hier nur Einige anzuführen, vor Allen den durch seine Naivetät anziehenden, aber gut beobachtenden Acosta **), der, nachdem er der Colibri's gedacht, so fortfährt: „Neben diesen geschmückten und so reich befiederten Vögeln giebt es in Indien andere von ganz entgegengesetzten Eigenschaften, die, abgesehen von ihrer Hässlichkeit, zu nichts weiter dienen, als Koth von sich zu geben, aber bei allem diesen von nicht geringem Nutzen sind. Ich habe, dieses erwägend, die Vorsorge des Schöpfers bewundert, der auf so vielerlei Arten es einrichtet, dass die Thiere dem Menschen nützlich werden.

*) Die im vorhergehenden Aufsatze von den Herren Girardin und Bidard ausgesprochenen Ansichten über den Ursprung des Guano veranlassten uns, Hrn. Prof. Poeppig um sein Urtheil über dieselben zu ersuchen. Der berühmte Reisende hat unserer Bitte durch die gefällige Mittheilung der folgenden Abhandlung entsprochen. D. Red.

**) *Histor. natural de las Indias. L. IV. c.* 37. *ed. Sevilla* 1590. p. 286.

Auf einigen Inseln oder Klippen an der Küste von Peru gewahrt man schon von fern einige ganz weisse Hügel; wer sie sieht, möchte meinen, sie beständen aus Schnee oder ganz und gar aus weisser Erde, aber sie sind nur Haufen vom Dünger der Seevögel, die dort in Einem fort ihren Koth absetzen. Die Menge dieses Düngers ist so gross, dass er ellenhoch, ja sogar klafterhoch liegt, was wie eine Fabel klingt. Nach diesen Inseln gehen Fahrzeuge, um Dünger einzuladen, denn irgend ein anderes Erzeugniss, sei es gross oder klein, findet sich dort nicht. Man nennt jenen Vogelmist *Guano;* er ist so wirksam und so leicht anzuwenden, dass das durch ihn gedüngte Land Getreide und Baumfrüchte reichlichst hervorbringt. — — Demnach dient nicht allein das Fleisch der Vögel zur Speise, ihr Gesang zur Ergötzung, ihre Gefieder zum Schmuck und Staate, sondern selbst ihr Koth ist nützlich zur Verbesserung des Erdreichs, und alles dieses ist vom Weltenschöpfer angeordnet zum Vortheil des Menschen, der nicht vergessen möge, dem dankbar und gehorsam zu sein, der ihm so viel Gutes thut.“ Auf ähnliche Art, wenn auch mit weniger Worten, gedenken viele ältere Reisebeschreiber, deren Anführung an diesem Orte überflüssig scheint, des Guano als der Excremente von Seevögeln. Der wunderliche Ausspruch jener französischen Chemiker hat nicht einmal das in diesem Falle etwas zweideutige Verdienst der Originalität. Vor länger als einem Jahrhunderte machte sich unter den Halbgelehrten Peru's die Meinung geltend, dass der Guano ein Mineral sei. Antonio de Ulloa, dessen Werke noch immer wichtige Quellen sind, sagt wörtlich *): „Einige sind überzeugt, dass dieser Guano nur eine Erde sei, welche die Eigenschaft besitzt, den Boden zu erhitzen, dem sie beigemengt wird; sie gründen ihre Behauptung auf die unerschöpflich scheinende Menge des von den genannten Inseln gebrachten Guano, den man nicht allein an der Oberfläche, sondern auch beim Graben bis zu einer gewissen Tiefe findet. Die Meinung, dass Guano eine mit allen Eigenschaften des thierischen Kothes versehene Erde sei, widerlegt aber das äussere Ansehen und der Gestank jenes Stoffes vollkommen. Ich selbst habe mich auf jenen Inseln zur Zeit befunden, wo Fahrzeuge ihre Ladung

---

*) *Relacion historica del viage a la America meridional. Madr.* 1748. *L. I. c.* 8. §. 219. (*Tom. II. Pte. III.*)

von Guano einnahmen, und gab, des unerträglichen Kothgeruchs wegen, jeden Zweifel an seinem Ursprunge auf, will aber nicht ganz in Abrede stellen, dass er bisweilen mit Erdreich vermengt vorkommen oder seine Eigenschaften der oberflächlichen Bodenschicht mittheilen könne und es daher möglich sei, die letztere mit dem ächten Guano zu verwechseln und an seiner Statt zu gebrauchen." Die Eingeborenen von der kupferfarbenen Raçe, die seit Jahrhunderten Zeugen der Entstehung jenes nützlichen Düngers waren, „nennen die Seevögel, die dort in unsäglicher Menge leben, *Guanaes*, ihre Excremente aber *Guano*, ein Wort der Indiersprache (*quichua* oder *lengua general*), welches Excremente im Allgemeinen bezeichnet. Nachdem diese Vögel den ganzen Tag auf dem Meere gefischt haben, kehren sie zu ihren Schlafplätzen, auf den der Küste genäherten Inseln, zurück; da ihre Menge so gross ist, dass sie den Boden bedecken, so ist auch die Quantität der zurückgelassenen Excremente ganz ausserordentlich. Unter der Gluth der Sonne trocknen diese zu einer sich täglich mehrenden Kruste zusammen. So viel Guano man auch wegschafft, so fehlt es doch niemals an demselben, indem er in kurzer Zeit und zwar in beträchtlichen Mengen wiederersetzt wird." Es ist kaum möglich, zu diesen Zeugnissen Vieles hinzuzusetzen. Wäre der schon von allen älteren Schriftstellern erwähnte Umstand, dass Guano auf vereinzelten Felseninseln allein vorkomme, gehörig gekannt gewesen, so hätte jene Vermuthung eines vorweltlichen Ursprunges nicht aufkommen können, denn nothwendig würde dieses ungeheure Koprolithenlager sich auch über die Felsen der ganz nahen Küste erstreckt haben. Geognosten mögen übrigens entscheiden, ob ächte Koprolithen, die man bekanntlich nirgends in sehr grossen Mengen gefunden hat, so ungemein viel von ihren organischen Bestandtheilen hätten behalten können, als die Analyse im Guano nachweist.

Die meistens niedrige und sandige Küste Peru's springt hin und wieder in Landspitzen aus, die in hohen und felsigen Vorgebirgen sich enden, wie unter vielen anderen der Morro de Arica, Morro quemado, Monte solar. Obgleich völlig unfruchtbar, bringen sie durch Unterbrechung der gleichförmigen Umrisse des Dünenlandes einen angenehmen Wechsel in den abschreckenden Anblick, der des Reisenden dort wartet. Theils ist der Fuss dieser Vorgebirge und felsigen Landspitzen in Klippen aufgelöst, die

wie kurze Riffe sich seewärts strecken, theils liegen vor ihnen Gruppen kleiner Inseln, die fast alle kühn emporstreben und durch die Schroffheit ihrer Wände die Landung erschweren. Mit Ausnahme einiger unansehnlicher Strandpflanzen besitzen sie fast keine Vegetation, denn sie sind ohne alle Quellen und werden in vielen Jahren kaum einmal von einem leichten Regenschauer getroffen. An den abhängigen Flächen bildet sich unter den Einwirkungen eines ungemein trockenen Klima's und des nicht sehr heftigen, aber anhaltenden Seewindes niemals ein Pflanzenboden, und in den Spalten, so wie auf der ebenen Oberfläche verhindern andere Umstände die Existenz irgend einer Pflanze. Diese von keinem Jäger oder Fischer berührten Inseln erscheinen nach Oben noch heute so kreideweiss, wie sie Acosta vor dreihundert Jahren sah; man gewahrt sie wie Segel eines Schiffes durch die dichten Nebel, die als eine kaum ein bis zweihundert Fuss hohe Schicht während des sogenannten Winters monatelang auf der peruanischen Küste liegen. Nähert man sich ihnen an einem heitern Morgen kurz vor Sonnenaufgang, so bieten sie einen anziehenden Anblick. Ihre ebeneren Flächen sind in undeutlicher, gleichsam wogender Bewegung, hervorgebracht durch die gedrängten Schaaren von weissen oder grauen Seevögeln, die dort gesellig die Nacht verbringen und in kurzen niederen Flügen sich versuchen, ehe sie mit vollem Tageslicht die Reise in das Meer hinaus antreten. Man macht sich keiner Uebertreibung schuldig, wenn man ihre Zahl auf Millionen schätzt, und begreift nur dann die Möglichkeit ihrer Existenz, wenn man weiss, welche kaum glaubliche Mengen von Fischen und Thieren niederer Classen die tropischen Meere in der Nähe von Küsten bevölkern. Nicht „Reiher und Flamingo's" hausen auf den dürren Klippen der peruanischen Küste, denn in keinem Welttheile kennt man diese als Seevögel, sondern alle dort vorkommende Arten gehören den Gattungen an, die überall an das Meer gebunden erscheinen. Unter ihnen fällt vorzugsweise der Pelecan auf, der *Onocrotalus fuscus*, in welchem Tschudi, der peruanische Reisende, den lange zweifelhaft gebliebenen *Pelecanus Tagua* Molina's wieder erkannt hat, ein Vogel, der zwar auch an den Küsten der Antillen gewöhnlich, nirgends so gross wird und nirgends in solchen Schaaren vorkommt als an der tropischen Westküste Südamerika's. Ich erinnere mich noch lebhaft des

staunens der Reisegefährten über den Anblick von einigen
issenden dieser gewaltigen Vögel, die wir erst dann gewahrten,
der Nebel verschwand, der unser unfern des Monte solar in
r Windstille daliegendes Schiff umgeben hatte. Cormorane,
er ihnen vorzugsweise der schöne *Carbo Gaimardi*, mehrere
en von Möven, Sturmvögel (*Halidroma Garnotii*) und wahre
lken schiefergrauer Seeschwalben (*Sterna Incae*, *Lesson*) sind
gleichzeitig mit der Aufsuchung und Ergreifung ihrer Beute
häftigt. So mannigfach und eigenthümlich ist Thätigkeit,
und Benehmen dieser unübersehlichen Gesellschaften, dass
Schilderung, gehörte sie anders an diesen Ort, sicherlich
t ohne Theilnahme gelesen werden würde. Bei der bekann-
Flugfertigkeit vieler Seevögel kann man wohl annehmen, dass
elne Arten sich im Laufe des Tages, fast immer Nahrung
end, bis auf zwanzig oder mehr Meilen von der Küste entfer-
Am Abend verkünden dunkle, vom Meereshorizont sich
idende Linien die Wiederkehr der dichten Flüge nach ihren
afstellen. Wenig bekümmert um die Menschen, die freilich
n auf so wüsten Stellen erscheinen, fallen die ermüdeten
el nieder, und es erfordert längere Zeit, ehe unter den dich-
Mengen einige Ruhe eintritt, die aber zu keiner Zeit der
t zur völlig lautlosen Stille wird. Die Gefrässigkeit der See-
l steht im geraden Verhältnisse zu ihrer schnellen Verdauung.
Reste der letzteren werden im Laufe des Tages, zumal wäh-
des Fliegens, öfters ausgeleert, dennoch geht aber ihre Aus-
idung auch des Nachts vielmal vor sich. Auch an gewissen
vögeln wird dasselbe bemerkt, indessen nur an solchen,
he, wie die Geier, halbzersetzte, also gleichsam vorverdauete
alische Stoffe zur Nahrung wählen. Wo die weltbekannten
merikanischen Aasvögel, die Aura und Jota, in gewohnter
lliger Weise auf hohen Bäumen der Waldränder schlafen, da
t man den Boden im weiten Umkreise mit einer Schicht weis-
Düngers bedeckt, der alle krautartigen Pflanzen wegätzt und
n so furchtbaren ammoniakalisch-moschusartigen Geruch ver-
et, dass der Vorübergehende gern seine Schritte beschleuni-
wird, um in die reine Luft des Waldes zu gelangen. Wären
nicht vielartige Insecten thätig, ergössen sich nicht heftige
en, so würden sich unfehlbar auch Schichten von Vogeldünger
en, denn der wesentlichste Grund von der Anhäufung des

letzteren auf den kahlen Küsteninseln Peru's und sonach auch die Ursache seiner grossen Menge liegt eben darin, dass er niemals von einem Regen getroffen und in das Meer gespült wird. Zweifelsohne würden auch die Falklandinseln und der Archipel des Feuerlandes Vogeldünger in Menge liefern, wäre das Klima nicht ewig stürmisch und nass, denn Seevögel leben auch dort, wo die Albatros mit Schafheerden (daher die „*Moutons du Cap*" der französischen Seeleute) verglichen worden sind und wo die Penguine ihre merkwürdigen Brüteplätze (*Rookeries*) haben, in erstaunlichen Mengen. Man kann leicht eine Berechnung der Menge von Auswurfstoffen anstellen, die innerhalb einer gegebenen Periode unter solchen Umständen sich anhäufen müssen. Nimmt man an, dass auf einer jener kleinsten Inseln nur 500,000 Vögel die Nacht verbringen, was jedenfalls eben so hinter der Wirklichkeit zurückbleibt als die fernere Voraussetzung, dass jeder Vogel während einer Nacht ein Loth Excremente auswerfe, so giebt dieses für das ganze Jahr 182,500,000 Loth = 5,703.12 Centner. Da seit der Eroberung die Cultur im Küstenlande Peru's immer mehr zurückgegangen ist und der Verbrauch des Guano daher abgenommen hat, so erklärt es sich auch, wie auf unbesuchten Felsklippen aus den dünnen Schichten der Excremente klafterhohe Lager entstehen konnten. Nicht jede Klippe und Insel, obgleich die äusseren Bedingungen bei allen dieselben scheinen, ist jenen Seevögeln als Schlafstelle gleich willkommen. Auf der grossen unbewohnten und fast pflanzenlosen Felseninsel San Lorenzo, die, an der Mündung der Bai von Lima (Callao) gelegen, den einsamen Begräbnissplatz der in Lima gestorbenen Akatholiken einschliesst, halten sich nur kleinere Arten von Seeschwalben und Sturmvögeln auf, während die Inseln Sangallan unfern Pisco den gemeinsamen Wohnort aller in jenem Meere vorkommenden Arten von Seevögeln bilden. Aus diesem Grunde ist nicht aller Orten Guano zu finden, oder doch nicht in solchen Mengen, dass seine Aufsammlung im Verhältniss zu den Kosten stände, die selbst ein geringes Unternehmen in jenem industrielosen Lande veranlasst. Es ist daher die Zahl der von den Düngersammlern (Guaneros) besuchten Puncte eben nicht sehr gross. Nördlich von Lima (12° 2′ S. Br.) fehlt es an dergleichen, erst um Pisco (12° 50′) nimmt die Zahl der Felseninseln und Seevögel so zu, dass es sich der Mühe verlohnt, kleine

einmastige, meist nur halbverdeckte Fahrzeuge dorthin zu senden, die trotz schlechter Bauart, Ausrüstung und Mannschaft auf jenem immerdar ruhigen Meere keine Gefahr laufen. Vorzugsweise reich an Guano sind die Küsten der sogenannten Intermedios, zwischen dem 16—21° S. Br., Islas de Iquique, Cerro de Pica, Islas del Cagarto, de Animas, de Margarita, de Jesus, de Ilai, Punta de Mollendo, de Sama u. v. a. Ueber die Menge des jährlich gegrabenen Guano fehlt es an allen zuverlässigen Nachrichten, indem Beamtete auf den Inseln selbst nicht angestellt sind und das Geschäft ohne alle Ueberwachung vorgenommen wird; die Zollhausregister der Häfen geben um so weniger einen Anhalt, als es den Eingeborenen verstattet ist, mit ihren Düngerfahrzeugen an beliebigen Orten zu landen. Die Einfuhrangaben von Guano in Callao, dem Hafenorte Lima's, wird daher nur die Menge dieses Düngers abschätzen lassen, die in den nächsten, von einem anderen Küstenorte nicht eben so leicht erreichbaren Umgebungen verbraucht werden. Das sehr cultivirte, aber nur drei geogr. Meilen lange Thal von Chancay, nördlich von Lima, consumirte (um 1827) jährlich 33,600 peruanische Fanegas Guano, die von den Islas de Chincha bis Pisco und von Ancon direct bezogen wurden, ohne vorherige Landung in Callao *). Der Verbrauch des Guano ist übrigens nur auf das Küstenland und die Pflanzungen auf den untersten Stufen des westlichen Abhanges der Andes beschränkt, mit einem Worte, auf die Region, welche niemals durch einen eigentlichen Regen getroffen wird. Im Gebirge selbst verhalten Boden, Klima und Ackerbau sich ganz verschieden, und Düngung mit Guano ist dort nicht nothwendig, noch gebräuchlich; seine Anwendung würde die ungemeine Kostbarkeit des Transportes auf Maulthieren ohnehin verbieten. Man unterscheidet in Peru selbst mehrere Sorten, die theils nach Farbe, theils nach Beschaffenheit des Gemenges bestimmt werden.

---

*) *Mariano de Rivera*, *Memorial de cienc. natural. Lima* 1828. *I. p.* 69. — Die peruanische Fanega, das gewöhnliche Maass für Getreide, Salz u. s. w., ist bedeutend kleiner als die chilenische; die letztere enthält in runder Zahl 5430 engl. Cubikzoll, die peruanische (annähernd) 3640 engl. Cubikzoll. Die Fanega Weizen wiegt beiläufig in Chile 150 Pfund engl., in Peru (dieselbe Art von Körnern) 102 Pfd. engl. — Die peruanische Fanega *frischen* und daher sehr *feuchten* Guano's wiegt, wie ich in meinen Notizen verzeichnet finde, an Ort und Stelle zwischen 100 und 130 Pfund engl. Gewicht, eine Differenz, die sich nur aus der sehr ungleichen Beschaffenheit des Düngemittels erklären lässt.

In erster Hinsicht kennt man Guano *pardo* (grauen), *rojo* (rotl
und *blanco.* Der letzte kommt zwar häufig vor, wird aber in
gut bezahlt, da es nie an Nachfragen nach dieser Sorte f
welcher man nach dortigen Ansichten vorzugsweise die Ei
schaft zuschreibt, „*de calentar bien la tierra*“, den Boden r
zu erwärmen. Ansehen, Weichheit und Geruch führen zur
muthung, dass der weisse Guano die oberste und neueste Sc
des Düngers sei, die man vorsichtig von den tieferen ablöst.
geringsten Sorten sind die körnigen oder pulverigen, die v
scheinlich den tiefsten und daher am meisten zersetzten Schi
entnommen sind. Ihre Farbe ist dunkelgrauroth, der Ge
zwar noch auffällig, indessen doch erträglich, und in der Men
lassen Einzeltheile sich nicht erkennen, vielmehr gleicht
Ganze einer trockenen Gartenerde oder dem Staube zerfal
Torfziegel. Die schlechteste Sorte ist von brauner Farbe, g
körnig, augenscheinlich mit fremdartigen Substanzen, wie l
menten von Seealgen und kleinen Steinen vermengt. D
zumal die Bestandtheile der dort herrschenden Gebirgs
(Syenit und Granit), die an der Oberfläche in fortwährende
blätterung liegen, in grossen Antheilen enthält, so wird sie v
scheinlich nur an solchen Küstenorten zusammengescharrt
eigentliche, immerdar besuchte Schlafstellen der Guanaes
vorkommen. Die Landbesitzer wissen diese Sorten recht g
unterscheiden und die von den Guaneros absichtlich vorgeno
nen Vermengungen zu entdecken. Bei der Düngung ver
man stets mit grosser Vorsicht, indem ein Uebermaass, An
dung einer „zu starken“ Sorte oder gerade eingetretener
sermangel einer Pflanzung überaus verderblich werden kann.
glaube nicht, dass die in England vorgeschlagene und wohl
eingeführte Vermengung des Guano mit anderen Stoffen, nar
lich mit Lehm, Gartenerde u. s. w., in Peru bekannt ist, viel
habe ich nur gesehen, wie man, auf freilich sehr mühsame
eine kleine Menge von reinem Guano an die Wurzeln von ei
nen Fruchtbäumen bringt und selbst in Maïspflanzungen das r
Pulver in schmale Furchen streuet, die nahe an den Stengeln
reihenweis gepflanzten Maïsstauden mittelst Handarbeit gez
werden. Der Erfolg dieser Düngungsart ist, wenigstens in I
unbezweifelt gross; man kann sogar annehmen, dass dort,
Kuh- und Pferdedünger gar nicht gesammelt werden und die

ır Landwirthschaft das Letztere zu thun nicht einmal gestattet, les halbsandige und ausschliesslich künstlich bewässerte Land s Küstenstrichs ohne Guano eben so steril daliegen würde als ne berüchtigte Wüste, die, an Unbewohnbarkeit die Sahara noch bertreffend, im Süden von Peru als Desierto de Atacama sich sbreitet.

XIX.

Ueber die physiologischen Erscheinungen bei der Bebrütung des Eies.

Von

Baudrimont und ***M. Saint-Ange.***

(*Compt. rend. T. XVII. p.* 1343.)

— — Bis zu einem gewissen Puncte kennt man die chemischen Veränderungen, welche während der Entwickelung des Keims stattfinden, aber man weiss nichts von denselben während des Fötal-Lebens des Thieres. Dieser letztere Gegenstand hat uns besonders beschäftigt; unsere Untersuchungen richteten sich besonders auf die Erscheinungen, welche man bei dem Vogelei, namentlich bei dem der Hühner wahrnehmen könne.

Wir zeigen in unserer gegenwärtigen Untersuchung, dass während der Bebrütung die Eier Sauerstoff absorbiren und Wasser und Kohlensäure verlieren, gerade wie diess bei der Respiration der Luftwirbelthiere geschieht.

— — Wir haben das Gas der Luftkammer (*chambre à air*) untersucht, den täglichen Verlust der Eier geprüft und die Natur und das relative Verhältniss der Exhalationen bestimmt.

Vor der Bebrütung ist die Luft in der Luftkammer eben so zusammengesetzt wie die reine atmosphärische Luft; während der Bebrütung wird sie durch Stickstoff mit einer Spur von Sauerstoff dargestellt.

Während der Bebrütung erleiden die Eier einen Verlust an Gewicht von 0,13 — 0,16, wie diess Prout, Dumas und Prévost schon angegeben haben. Wir haben den Verlust alle Tage

bestimmt. Die Exhalationsproducte der Eier haben wir in ein ähnlichen Apparate aufgesammelt wie der, dessen sich Dum und Boussingault bedient haben, um die atmosphärische L zu analysiren.

Man findet das Gewicht der Exhalationen viel beträchtlic als den Verlust, den die Eier erlitten haben.

Dieser Gewichtsüberschuss rührt von dem Sauerstoffe her, w chen das Ei absorbirt und als Wasser und Kohlensäure aushau Das Wasser, welches die Eier verlieren, ist zum Theil als sol in den Eiern, oder wird durch Stoffe, die schon im Ei enthalt sind, ohne Einwirkung eines fremden Stoffes gebildet, oder wi durch den Sauerstoff der Luft gebildet.

Folgende Tabelle zeigt die Resultate unserer Untersuchun

Tabelle
über die chemischen Veränderungen, welche in einem Tage einem befruchteten Hühnerei stattfinden.

	Vom 9. bis 12. Tage.		Vom 16. bis 19. Ta	
	Absolute Menge.	Relative Menge *).	Absolute Menge.	Relati Menge
	Grm. **)		Grm. **)	
Totalverlust des Eies	0,5495	0,02626	0,6895	0,0417
Wasserverlust . .	0,5193	0,02586	0,6168	0,0368
Verlust an Kohlenstoff	0,0238	0,00118	0,0749	0,0044
Verlust an Wasserstoff	0,0066	0,00036	0,0068	0,0004
Consumirter Sauerstoff	0,1148	0,00574	0,1798	0,01070
Gebildete Kohlensäure	0,0871 ***)	0,00433	0,1996	0,0119
Gebildetes Wasser .	0,0579	0,00288	0,0613	0,00366

Aehnliche Versuche wie die vorhergehenden haben uns gezeig dass die Kohlensäure-Bildung vor sich gehen kann, ohne dass d Eier die geringste organische Veränderung erleiden, wenn m nur ihre Temperatur auf die der Bebrütung bringt; jedoch ist da

*) Das Gewicht des Eies als Einheit genommen.

**) Der Verlust, den die Eier überhaupt erlitten, war beträchtlich als der, den sie unter den normalen Umständen erleiden; diess rührte dah dass unter die Glocken, unter welchen sich die Eier befanden, Chlorcalci gestellt war.

***) Im Original steht die Zahl 0,8711, welche vermuthlich ein Druc fehler ist und in 0,0871 umgeändert werden muss. D. Red.

die Menge der Kohlensäure immer viel geringer als bei der normalen Entwickelung des Keims.

Wir haben ferner gesehen, dass wohl befruchtete Eier keine bemerkbare Veränderungen erlitten, wenn sie in Oel getaucht auf der Temperatur der Bebrütung erhalten wurden. Eine Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre brachte dieselben Erscheinungen hervor. (Ganz Aehnliches hatte schon lange Zeit früher Schwann gefunden. Md.) Wenn die Entwickelung des Eies den dritten Tag erreicht, so ist diess schon sehr selten. Wenn es selbst bis zur Bildung der Gefässe kommt, so sind diese weiss und schliessen kein rothes Blut ein.

Es folgt aus unseren Versuchen, dass der Sauerstoff unumgänglich nöthig sei zur organischen Entwickelung der im Hühnerei enthaltenen Embryonen. Die Eier der Perlhühner, Pfauen, Fasanen und Enten verhielten sich eben so.

Die Eier verlieren Wasser, und dieser Verlust scheint unumgänglich für die organische Umbildung der Elemente zu sein.

Wasserstoff und Kohlenstoff oxydiren sich; die Oxydation des Kohlenstoffes nimmt zu im Maasse, als die Bebrütung fortschreitet. Die gebildete Wassermenge scheint während der Dauer der ganzen Zeit fast dieselbe zu bleiben.

Es folgt aus den vorhergehenden Versuchen noch, dass die Eier eine eigene Temperatur besitzen müssen, welche durch die Wärmeentwickelung durch die Kohlen- und Wasserstoffverbrennung herbeigeführt wird, unabhängig von der Temperatur, welche die Mutter ihnen mittheilt. Diese Beobachtung schliesst sich an die von Valenciennes bei den Eiern des Python an und erlaubt den Schluss, dass dieses Phänomen für die Luftwirbelthiere ein allgemeines sei; denn es ist sehr wahrscheinlich, dass die Eier der Schlangen ganz analogen Modificationen unterworfen sind, als die sind, welche wir beobachtet haben, und dass die Luft zu ihrer Entwickelung unumgänglich nöthig ist.

In Beziehung auf die Rolle, welche der Stickstoff spielt, ob er frei oder absorbirt werde, darüber sind die Versuche noch nicht vollendet.

Literatur.

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten bekannteren Körper zu Reagentien, so wie systematisches Verfah zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten und Gewer häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengeset Verbindungen. Für Anfänger bearbeitet von Dr. C. Remig Fresenius, Assistent am chemischen Laboratorium der Univ tät zu Giessen. Mit einem Vorwort von Dr. J. Liebig. D vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedr ten Holzschnitten. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. g fein Velinpap. geh. 1$\frac{1}{3}$ Thlr.

Mémoires sur les développements des végétaux, par M. Payen, de stitut. Paris, 1844. *1 vol. in 4. cartonné, 16 pl. col. 24 fr.*

Rapport annuel sur les progrès de la chimie, présenté le 31 Mars à l'Académie royale des sciences de Stockholm, par J. Berzel Traduit du suedois par Ph. Plantamour. 4. année. Paris, tin, Masson et Co. 5 fr.

Traité de chimie générale et expérimentale, avec les applications aux à la médecine et à la pharmacie, par A. Baudrimont etc. in 8. avec 190 Figures intercalées dans le texte. Paris, chez Baillière. 9 fr.

Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Ut sche Hoogeschool. 2. Deel. 4. Stuk. Rotterdam, H. A. Kran 1844.

Mémoires de chimie, par M. J. Dumas. 1 Vol. in 8. avec plan 7 fr. 50 c.

Essai de statique chimique des êtres organisés, par Dumas et Bous gault. 1 Vol. in 8. 3. édition. Paris.

Chimie appliquée à la physiologie végétale etc., p. J. Liebig. 2. éd Paris, Fortin, Masson et Co.

Économie rurale considerée dans les rapports avec la chimie, la phy et la météorologie, par J. B. Boussingault. 2 Vol. in 8. I Béchet jeune. 15 fr.

XX.

Ueber den Ursprung und die Beschaffenheit der organischen Farbstoffe und besonders über die Einwirkung des Sauerstoffes auf dieselben.

Von

F. Preisser.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Série. Mars et Avril* 1844.)

(Auszug.)

Wir halten es nicht für nöthig, den ersten Theil der Arbeit des Herrn Preisser, welcher aus einer geschichtlichen, im Allgemeinen sehr gut abgefassten Zusammenstellung der Kenntnisse besteht, welche die Wissenschaft in Bezug auf die Beschaffenheit und das Vorkommen der färbenden Stoffe in den Pflanzen besitzt, hier zu wiederholen; wir werden blos die Untersuchungen des Herrn Preisser mittheilen.

Ausziehung der Farbstoffe in vollkommener Reinheit.

Meine erste Sorge war, die Mittel zu entdecken, um die Farbstoffe im Zustande ihrer grössten Reinheit abgesondert darzustellen.

Bis jetzt sind nur sehr wenige gut krystallisirt und rein genug erhalten worden, um der Analyse unterworfen zu werden. Es sind blos das weisse und blaue Indigotin, das Alizarin, das Luteolin, das Morin, das Hämatoxylin, welche man im krystallinischen Zustande kennt. Die andern zeigen nur Spuren von Krystallisation oder die Form eines Extractes; solche sind das Karmin, das Santalin, das Curcumin, das Carthamin, das Brasilin. Der grösste Theil derselben ist endlich noch gar nicht bekannt. So hat man die Farbstoffe des Orlean, der Gelbbeeren, des Gelbholzes etc. noch nicht isolirt.

Herr Chevreul ist derjenige Chemiker, welcher den grössten Theil dieser Farbstoffe dargestellt hat. Seiner Ansicht nach enthalten die gefärbten Pflanzentheile gleichzeitig mehrere verschiedene Farbstoffe, welche ihre vollkommen reine Extraction ziemlich schwer machen, so dass die rothen Pigmente immer von gelben Pigmenten begleitet sind und diese wieder

gewöhnlich mit fahlen oder braunen Stoffen verbunden vorkommen. Diese Ansichten wurden bisher von den meisten Chemikern getheilt. So nimmt man im Gelbholz zwei färbende Stoffe an, das gelbe Morin und das weisse Morin; im Saflor ein gelbes Pigment, verschieden von dem rothen Pigmente oder Carthamin; im Quercitron das Quercitrin oder gelbe Pigment und ein braunrothes Pigment; im Krapp mehrere rothe Pigmente, ein gelbes Pigment, einen braunen Stoff etc.

Es war demnach zu untersuchen, ob diese verschiedenen, in derselben gefärbten Substanz enthaltenen Pigmente nicht blosse Modificationen eines und desselben Stoffes sind, und ob der Farbstoff nicht vielleicht einer und derselbe in jeder Pflanze ist.

Die gewöhnlich zur Extraction der Farbstoffe angewandten Verfahrungsarten bestehen in Alkohol- oder Aetherbehandlungen und im Abdampfen der Flüssigkeiten, welche bisweilen die Stoffe als Krystalle liefern, öfter aber in Form von Pulvern oder Extracten. Die Ausziehung der vegetabilischen Substanzen mit Wasser giebt nur sehr zusammengesetzte Producte, aus denen sich die fremdartigen Stoffe sehr schwer ausscheiden lassen.

Das Verfahren, welches ich zuerst angewandt habe, ist folgendes.

Man behandelt die gefärbte Substanz zu wiederholten Malen mit Alkohol oder Aether, je nach ihrer Löslichkeit in einem oder dem andern dieser Auflösemittel. Drittel-essigsaures Bleioxyd schlägt, der Flüssigkeit zugesetzt, den Farbstoff daraus nieder, indem es damit einen unlöslichen, verschieden gefärbten Lack bildet. Nachdem sich dieser Lack abgesetzt hat, giesst man die Flüssigkeit davon ab, welche in den meisten Fällen vollkommen farblos erscheint. Man wäscht den Lack sorgfältig aus, rührt ihn in eine hinreichende Menge destillirten Wassers ein und setzt ihn einem Strome Schwefelwasserstoffgas im Uebermaass aus. Man filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie unter dem Recipienten einer Luftpumpe ab.

Dieses Mittel lieferte mir eine grosse Menge Farbstoffe, aller Farbe beraubt und in ganz regelmässigen Krystallen. Bisweilen war sogar das Abdampfen im luftleeren Raume unnöthig, indem sich die Krystalle in den Gefässen nach Verlauf weniger Augenblicke absetzen, besonders wenn die Flüssigkeiten heiss filtrirt waren.

Dieses Verfahren hatte eine Unannehmlichkeit, diese war
s Zurückbleiben der Essigsäure in den Flüssigkeiten. Die
ystalle setzen sich in diesen sauren Flüssigkeiten schwer ab,
id es war fast unmöglich, sie gut zu reinigen. Jetzt befolge ich
ne andere Methode, es ist nachstehende:

Man behandelt die färbende Substanz mit Wasser, Alkohol,
ether oder einem schwach alkalischen Wasser und schüttelt gut
ısgewaschenes, durch Zersetzung des salpetersauren Blei-
ıxyds durch kaustisches Ammoniak dargestelltes Bleihydrat mit
len gefärbten Flüssigkeiten. Oft kalt, seltner mit Hülfe einer
gelinden Wärme, setzt sich der ganze Farbstoff als unlöslicher
Bleilack ab, und die Flüssigkeiten sind vollkommen entfärbt.

Die Lacke, welche man erhält, sind um so weniger gefärbt,
e frischer die Färbemittel waren, welche man anwandte. Diess
st der Fall mit den Gelb- und Rothhölzern; das Innere oder der
Kern des Holzes, gewöhnlich weniger gefärbt, besonders in et-
was starken Stämmen, giebt lebhafte, aber weniger stark gefärbte
Lacke. Die frischen Wurzeln des Krapp geben eben so einen
röthlich-gelben Lack.

Jedenfalls erhält man durch dieses Verfahren und dadurch,
lass man durch den Bleilack Schwefelwasserstoffsäure im Ueber-
maass gehen lässt, eine vollkommen farblose Flüssigkeit, aus
welcher man durch freiwillige Verdunstung in mit Papier bedeck-
en Gefässen, oder durch Abdampfen im luftleeren Raume die
Farbstoffe als farblose Krystalle erhält.

Die Lacke sind Salze.

Alle erhaltenen Farbstoffe, gleichviel ob farblos oder ge-
ärbt, reagiren, wenn sie ganz rein sind, merklich sauer. Durch
folgende Bemerkungen wurde ich veranlasst, die Lacke als wirk-
liche Salze zu betrachten.

Wenn man Quercitron in Wasser kocht und die dunkel-
braune Lösung, aus welcher man erst den Gerbstoff durch et-
was Thierleim ausgeschieden hat, mit Bleihydrat behandelt, so
erhält man mit wenig Hydrat einen olivenbraunen Niederschlag,
ıd die obenstehende Flüssigkeit ist schön goldgelb. Behandelt
an dieselbe mit einer neuen Dosis Hydrat, so erhält man einen
ıuen prächtig goldgelben Lack, welcher sich, in Folge gerin-
erer Dichtigkeit, über dem ersten absetzt. Fügt man endlich

ein geringes Uebermaass Hydrat hinzu, so fällt dasselbe, ohne sich zu färben und ohne sich zu verbinden, auf den Boden des Gefässes nieder. Es schien mir klar zu sein, dass die Dichtigkeit der beiden Lacke, der eine durch die sehr gefärbte Materie, der andere durch den Stoff von lichter Farbe gebildet, verschieden sein müsse. Die Analyse bewies mir später, dass die Sättigungscapacität um so beträchtlicher ist, je mehr der Farbstoff oxydirt und gefärbt war, was die beobachtete Verschiedenheit der Dichtigkeit erklärt.

Die Lacke sind wirkliche Salze in bestimmten Proportionen. Die Erfahrung hat mir gezeigt, dass man durch Behandlung irgend eines Farbstoffes mit ein wenig Bleihydrat, wenn man vermeidet, ein Uebermaass hinzuzusetzen, gut auswäscht und den erhaltenen Niederschlag trocknet, durch Verbrennung in einer Porcellanschale stets dasselbe Gewicht Bleioxyd für dieselbe Menge Salz in gleicher Oxydationsstufe erhält. Diese Menge ist um so grösser, als der Stoff mehr oxydirt war. Beispiele der Analysen werden bald die Wahrheit dieser Behauptungen bestätigen.

Die verschiedenen Farben, welche man in einem organischen Stoffe findet, sind nur Modificationen eines und desselben Stoffes.

Man darf nicht in Zweifel stellen, dass bei dem Acte des Wachsens der Pflanzen Wirkungen der Oxydation und Desoxydation vorkommen, analog denen, welche wir durch Behandlung organischer Stoffe künstlich in unseren Laboratorien hervorbringen. Die Wurzeln scheinen sehr deutliche reducirende Eigenschaften zu besitzen, während die Blüthen der Sitz der entgegengesetzten Erscheinung sind.

„Wenn man die Stengel von Balsaminen (*Impatiens parviflora*), welche ihrer Wurzeln vollkommen beraubt sind, in eine Lösung von reiner Indigschwefelsäure taucht, so wird diese absorbirt, denn man sieht die Gefässe des Stengels, durch welche sie in denselben eindringt, sich blau färben, und alsdann verwelken die Stengel in 3 bis 4 Tagen. Die mit Wurzeln versehenen Stengel von Balsaminen absorbiren, nachdem sie eben so in eine Lösung von Indigschwefelsäure getaucht wurden, diese Lösung auch, aber in desoxydirtem Zustande, das heisst ohne sich selbst zu färben. Die Indigschwefelsäure entfärbt sich in Gegenwart

›r Wurzeln sogleich. Stellt man diesen Versuch an der Luft ı, so bemerkt man zwei entgegengesetzte Wirkungen: die Oberiche der indigsauren Lösung, welche mit der Luft in Berühmg steht, erscheint als eine blaue Schicht, während das Innere ırch die reducirende Einwirkung der Wurzeln farblos wird oder ine leicht grünliche Schattirung annimmt. Unter diesen Umänden leben die Balsaminen ganz gut, und, den Erscheinungen, relche dabei vorgehen, folgend, kann man deutlich die Organe nterscheiden, in welchen der Farbstoff des Indigo's neue Modificationen erleidet. So sieht man ihn in die Blumenblätter einreten, wo er, unter Einwirkung des Sauerstoffes, blau wird. Beobachtet man die blauen Theile von dem Puncte an, wo die arbe am tiefsten erscheint, bis zu dem, wo sie kaum mehr bemerklich ist, so kann man umgekehrt auch die Abstufungen der arbe bei dem Eintreten des Saftes verfolgen und die Gefässe bemerken, welche ihn in die Blume einführen. Diese Beobachtung bestätigt sich bei allen im Wachsthum begriffenen Blumen; man bemerkt daselbst stets die Oxydation des Farbstoffes, und die Färbung desselben ist immer desto mehr vorgeschritten, je weiter er sich von den Injectionsgefässen entfernt.

Der Stengel zeigt auch gefärbte Theile; die am meisten nach aussen gelegenen Gefässe sind grün gefärbt und so Beweis einer vollständigen Oxydation in den Organen.

Wenn die Wurzeln für sich allein die Eigenschaft besitzen, eine Indigolösung, um sie nachher absorbiren zu können, zu reduciren, so müssen sie zugleich die Kraft besitzen, eine neue Quantität Sauerstoff zu binden oder auszuscheiden; denn es kann hier nur zwei Arten geben, sich die Desoxydation des Indigo's zu vergegenwärtigen: 1) wird der Indigo entweder entfärbt, indem er seinen Sauerstoff verliert, und dann muss derselbe durch die Wurzeln oder durch die in denselben enthaltenen Stoffe absorbirt werden, oder 2) im Gegentheil, der Indigo wird entfärbt, indem er Wasserstoff aufnimmt; da nun dieser letztere nur von zersetztem Wasser herrühren kann, so muss sich der Sauerstoff auf irgend eine Art binden oder durch dazu geeignete Gefässe frei werden.

Diese über die Balsaminen mittelst der Lösung von Indigschwefelsäure angestellten Versuche zeigen, welche höchst wichtige Rolle die Wurzeln spielen, und gestatten zugleich, die

Organe kennen zu lernen, in welchen die entgegengesetzten Erscheinungen, das heisst die der Oxydation und Desoxydation, vorfallen. Sie lassen uns ausserdem sehen, dass die Oxydation in den Blumenblättern der Blüthen vollkommen ist, als wenn es daselbst nur eine Gattung Gefässe gäbe; diese Organe sind die ersten, welche verschwinden. In den Blättern ist die Oxydation sehr unvollkommen, und nur wenn der Kreislauf der Säfte aufhört, erleiden sie die Abschattirung ihrer Farben, welche alle dem oxydirenden Einflusse ausgesetzten Farbstoffe erleiden, und sterben *)."

Die so verschiedenen Abschattirungen, welche die Blumen zeigen und welche bei Einwirkung der Luft so leicht wechseln, sind augenscheinlich nur Folgen des Einflusses des Sauerstoffes auf den ursprünglich farblosen Saft, welcher in den Gefässen circulirt. Viele weiss oder roth aufgeblühte Blumen werden an der Luft blau. Andere, welche sich in den Knospen gleichfalls ohne Färbung befanden, nehmen nach Maassgabe ihres Aufblühens nach und nach eine gelbe Farbe an und endigen damit, dass sie beim Absterben eine braune Färbung erhalten. Bei allen Blumen ist die Färbung immer am Umfange, an den Rändern, ausgebildeter und tiefer als im Mittelpuncte oder am Fusse der Blumenblätter, das heisst da, wo die Einwirkung der Luft und des Lichtes am entschiedensten ist. Es wird daher sehr wahrscheinlich, dass, wie Herr Virey bemerkt*), die Oxydation des Saftes viel eher am äussern Rande der Blumenblätter geschieht als in den innersten Theilen der Blumen, und dass ihre gelbe Färbung eine niedrigere Oxydationsstufe sein muss als die rothen und blauen oder anderen Schattirungen, welche sie umgeben. Ich bin fest überzeugt, dass die Wurzeln nur farblose oder wenig oxydirte Flüssigkeiten in die Pflanzen eintreten lassen, und dass, indem diese Flüssigkeiten, je nachdem sie der Einwirkung der Luft ausgesetzt sind, sich immer mehr färben, alle Farbenmodificationen, welche man in einer und derselben Pflanze antrifft, von einem und demselben Stoffe in verschiedenen Oxydationsstufen herrühren.

---

*) *Persoz, Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire, p.* 553.

**) *Virey, Remarques sur les variétés des couleurs des fleurs et leurs causes. — Journ. de Pharm. T. XXIV, p.* 661. (1838.)

Wenn man die Farbstoffe so behandelt, wie ich es vorher beschrieben habe, so verlieren sie durch Einwirkung der Schwefelwasserstoffsäure einen Theil ihrer ursprünglichen Beschaffenheit. Es ist eine wirkliche Desoxydation, welche stattfindet; denn wenn man einen Strom dieses Gases in die klare und durchsichtige Lösung eines reinen Farbstoffes eintreten lässt, so setzt sich immer Schwefel ab. Wenn man die farblos gewordene Flüssigkeit langsam im luftleeren Raume der Luftpumpe abdampft, um ihr alles Gas, welches sie noch gelöst enthalten kann, zu nehmen, so scheiden sich farblose oder sehr schwach gefärbte Krystalle ab, in welchen man nicht die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff findet. Alles diess beweist hinreichend, dass man die Entfärbung durch den Schwefelwasserstoff nicht, wie einige Chemiker behauptet haben, der Verbindung dieses Gases mit dem Farbstoffe zuschreiben darf.

Wenn man diese farblosen Stoffe der Luft überlässt, so färben sie sich immer mehr und mehr, gelangen jedoch zu einer feststehenden Farbe, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Luft und hauptsächlich des Lichtes wieder verschwindet. Diese Färbung geschieht sehr rasch und auf eine energische Art unter dem doppelten Einflusse der Luft und eines Alkali's, besonders des Ammoniaks. Eben so ist das gelbe Morin nichts Anderes als verändertes weisses Morin; das braune Pigment der Gelbbeeren, des Quercitrons, des Gelbholzes ist nur eine höhere Oxydationsstufe des gelben Pigments dieser Substanzen. Berücksichtigt man noch, dass fremdartige Stoffe, wie unter anderen der Gerbstoff, welche die Farbstoffe immer begleiten, sich an der Luft mehr oder weniger stark färben, so wird man sich über die Farbenverschiedenheit in den Pflanzenorganen, welche färbende Stoffe enthalten, nicht mehr wundern.

Eigenschaften der Farbstoffe.

1. Rothe Pigmente.

Brasilin.

Diess Pigment, welches den Hölzern, welche im Handel und der Droguerie unter den Namen eigentliches Brasilienholz, Fernambuk, St. Martha-, Nicaragua-, Sapan-, Brasiliett-, Californien-, Terra firma-Holz bekannt sind, alle rothfärbenden Eigenschaften giebt,

wurde durch Herrn Chevreul entdeckt, welcher es auf dieselbe Art wie das Hämatin durch Behandlung des Brasilholzes mit Alkohol erhielt. Aber diess Verfahren liefert es nur in unreinem Zustande. Ich erhielt es im Zustande grosser Reinheit, indem ich den inneren und wenig gefärbten Theil des Brasilholzes auf die weiter oben beschriebene Weise behandelte.

Eigenschaften. Das Brasilin ist eben so wie das vor Kurzem durch Erdmann isolirt dargestellte Hämatoxylin an sich selbst nicht gefärbt. Es erscheint in Gestalt kleiner farbloser Nadeln, welche rechtwinklige Prismen zu sein scheinen. Sein Geschmack ist zuckerartig, mit einem leicht bittern Nachgeschmacke.

Es ist in Wasser löslich. Seine Auflösung erhält sich längere Zeit ohne Veränderung; sie färbt sich blos gelb und wird an den Rändern ziemlich lebhaft roth. Durch das Sieden zeigt sich die Färbung viel rascher; die Flüssigkeit wird schön carmoisinroth, und wenn man diese gefärbte Flüssigkeit dem Abdampfen überlässt, so setzt sie eine Menge atlasartiger Nadeln von einem lebhaften und sehr schönen Roth ab.

Das lebhaft roth gefärbte Brasilin werde ich Brasileïn nennen.

Das Brasilin ist löslich in Alkohol und in Aether.

Die Chlorwasserstoffsäure färbt es bei Einwirkung der Luft lebhaft roth.

Die Schwefelsäure löst es auf, indem sie es gelb färbt und bald schwärzt.

Verdünnte Salpetersäure röthet es sehr stark.

Durch Erwärmung entbinden sich röthliche Dämpfe, und es bildet sich Oxalsäure.

Die Einwirkung der Chromsäure und der chromsauren Alkalien ist sehr merkwürdig, und es ist um so wichtiger, näher auf diese Einwirkung einzugehen, da sie uns die Erklärung mehrerer wichtiger Anwendungen in der Fabrication der Kattune liefert.

Sobald man eine concentrirte Brasilinlösung der Einwirkung der Chromsäure oder des doppelt-chromsauren Kali's in feinem Pulver aussetzt, erfolgt ein heftiges Aufbrausen. Durch die Destillation kann man so bedeutende Quantitäten Ameisensäure sammeln. Zu gleicher Zeit färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, wird immer dunkler und es scheidet sich nach Verlauf einiger Stunden ein dunkelcarmoisinroth gefärbter Lack vollkommen ab.

ɔser Lack besteht aus dem veränderten Farbstoffe (Brasileïn)
d Chromoxyd. Er ist nicht sehr beständig, denn einige Wä-
ıen mit chlorwasserstoffgesäuertem Wasser nehmen den ganzen
rbstoff weg, und es bleibt nur ein grünes Pulver, welches
ines Chromoxyd ist, zurück.

Seit einigen Jahren erhält man in den Kattunfabriken sehr
äftige und verschiedenartige Schattirungen, indem man über
rch Farbhölzer erhaltene Farben mit eingedicktem doppelt-
romsaurem Kali drückt. Ueberall, wo dieses Salz das rothe
gment berührt hat, dunkeln die Farben und nehmen, beson-
rs nach der Dampffixirung, eine grosse Lebhaftigkeit an. Das
romsaure Salz ist reducirt, und die Fixirung einer Verbindung
s veränderten Farbstoffes und Chromoxyd auf dem Stoffe wird
durch bewiesen, dass man, nach Behandlung des Gewebes mit
ılor, an allen den Orten, wo man das chromsaure Salz an-
andte, eine grünliche Färbung bemerkt.

Diese Zersetzung des doppelt-chromsauren Kali's auf dem Ge-
ebe geschieht nicht schnell; sie wird erst unter dem Einflusse
es Dämpfens vollkommen bewirkt. Wenn diese Zersetzung
ugenblicklich erfolgt, so verursacht der Sauerstoff der Chrom-
äure die Entfärbung des Gewebes. Dieses geschieht dann,
wenn man auf ein blaues, durch chromsaures Kali passirtes Ge-
webe eine Säure aufdruckt.

Diese Wirkung des chromsauren Salzes, die Farben zu dun-
keln, ist bei den mit Catechu erhaltenen Farben besonders auf-
fallend. Man muss jedoch im Allgemeinen bei Anwendung die-
ses Salzes auf eine wichtige Beobachtung Rücksicht nehmen; der
durch dasselbe veränderte Farbstoff hat nämlich viel weniger
Verwandtschaft zu dem Gewebe als vor dieser Modification; auch
erhält man sehr verschiedene Resultate, je nachdem man zuerst
die Farbe oder das doppelt-chromsaure Salz anwendet. Im er-
sten Falle verdunkelt das Salz, wenn es auf den schon mit dem
Gewebe verbundenen Farbstoff aufgetragen wird, blos die Fär-
bung. In dem zweiten oxydirt sich das Färbemittel, welches
man über dem chromsauren Salze anwendet, verbindet sich, da
es alsdann in Wasser viel weniger löslich wird, nicht mehr mit
dem Gewebe und wird durch eine einfache Wäsche wieder aus-
gewaschen.

In diesem Falle kann das chromsaure Salz als Reservage dienen, auf dieselbe Art wie das schwefelsaure Kupferoxyd in der Indigoküpe. Was die weinsauren und citronensauren Chromsalze, welche man auch in einigen Kattunfabriken als Reservage anwendet, betrifft, so darf man ihre besondere Einwirkung nicht dem Chromoxyde zuschreiben, sondern vielmehr dem Bestreben, mit den angewandten Mordants Doppelsalze zu bilden, welches diese Salze haben. Diese in Wasser sehr löslichen Doppelsalze verhindern das Mordant, sich auf den Stoffen festzusetzen und in Folge dessen den Farbstoff anzuziehen. In Wahrheit bringen das saure weinsteinsaure und citronensaure Kali oder Natron dieselbe Wirkung hervor.

Die feuchten Krystalle des Brasilin färben sich nach und nach tief purpurroth, wenn man sie unter eine grosse Glocke neben eine Schale mit kaustischem Ammoniak bringt. Giesst man das Ammoniak direct auf die Krystalle, so erfolgt die Färbung augenblicklich. Wenn man mit Vermeidung des Einflusses der Luft auf dieselben einwirkt, indem man einige Brasilinkrystalle und Ammoniak unter eine mit Quecksilber erfüllte Glocke bringt, so ist die Färbung kaum bemerkbar.

Kali und Natron geben mit dem Brasilin, bei Einwirkung der Luft, eine blutrothe Färbung, welche Chlorwasserstoffsäure nach Verlauf einer Stunde fällt. Kalkwasser röthet die Brasilinlösung; auch bemerkt man, wenn man diese Lösung durch ein nicht mit Säure gewaschenes Papier filtrirt, dass dieses Papier nach Verlauf einiger Stunden lebhaft scharlachroth gefärbt erscheint.

Salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid werden reducirt, wenn man sie mit Brasilin kocht.

Essigsaures Bleioxyd giebt in seiner Lösung einen gelblichweissen Niederschlag, welcher sich aber beim Trocknen bräunt.

Wenn man in einem zum Aufsammeln flüssiger und gasartiger Producte geeigneten Apparate eine Brasilinlösung mit Schwefelsäure und Manganüberoxyd erhitzt, so zeigt sich in der Flüssigkeit eine stürmische Bewegung; es entweicht kein Gas, aber das überdestillirte Product enthält Ameisensäure. Die Flüssigkeit in der Retorte ist stark roth gefärbt; der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt sich schwefelsaures Manganoxydul ab und es bleibt in der gefärbten Mutterlauge derselbe veränderte Farbstoff zurück, welchen man mit Chromsäure erhält.

Das Brasilin, in einem kleinen Glasrohre erhitzt, verkohlt, ne Spuren von Ammoniak zu geben, selbst wenn man es mit ustischem Kali mengt.

aktische Beobachtungen über die Anwendung der Brasilienholz-Bäder oder Farben.

Bei der Darstellung von Applicationsfarben mit den Brasilienlzern ist es wichtig, darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie nicht t werden, sonst haften die Farben nur sehr unvollkommen auf n Stoffen und liefern nur einen matten Druck. Um kräftige rben zu erhalten, muss man diese Applicationsfarben sogleich rwenden, sobald man sie bereitet hat, und damit sich das Brain während des Trocknens, hauptsächlich auf dem Gewebe, ydirt. Eben so muss man mit den andern Farbstoffen verhren.

Nicht so verhält es sich bei dem Decocte von Brasilienhölrn, welches nicht mit der Beize gemengt ist. Dieses giebt ichere Farben, wenn es alt ist. Die Erfahrung hat in der hat bewiesen, dass ein altes Decoct eben so viel Farbe giebt s doppelt so viel frisches Decoct.

Man bereitet die Brasilbrühe in den Färbereien, indem man ie Decocte in Gefässen sich selbst überlässt. Es ist sehr wahrcheinlich, dass diese Decocte dadurch, dass sie längere Zeit er Luft ausgesetzt sind, eine Gährung erleiden, welche sie theilreise desoxydirt und das Absetzen des Gerbstoffes und ander fremdartiger Stoffe, welche sich darin befinden und welche m Allgemeinen der Lebhaftigkeit und Dauer der Farben schaden, erursacht.

Analyse des Brasilin. Eine farblose Brasilinlösung wurde urch Bleihydrat gefällt. Ich erhielt einen weissen Niederschlag, velchen ich in einer kleinen geschlossenen und mit Stickstoff erüllten Röhre trocknete. 1,61 brasilinsaures Bleioxyd gaben, geglüht, einen Rückstand von 0,405 Bleioxyd. Daher 5542,11 tomgewicht des Salzes.

1,08 Salz gaben, mit Kupferoxyd analysirt:

1,939 Kohlensäure,
0,315 Wasser.

Daher:

C	=	0,533
H	=	0,035
O	=	0,236
PbO	=	0,276
		1,080.

Diess giebt in hundert Theilen:

C	=	49,33	C	=	2734,26
H	=	3,11	H	=	172,18
		oder 5542,11,			
O	=	21,89	O	=	1213,17
PbO	=	25,67	PbO	=	1422,50
		100,00			5542,11.

Diess giebt die Formel $C_{36} H_{28} O_{12} + PbO$.

Das Brasileïn wurde auch durch Bleioxyd gefällt. Der rothbraune Niederschlag wurde einige Zeit der Luft ausgesetzt und alsdann getrocknet. Analysirt wurde er auf dieselbe Weise.

2,83 brasileïnsaures Bleioxyd gaben als Rückstand der Calcination 1,105 Bleioxyd, woraus sich das Atomgewicht dieses Salzes = 3572,73 ergiebt.

1,32 dieses Salzes, mit Kupferoxyd analysirt, gaben:
1,866 Kohlensäure,
0,287 Wasser.

Daher:

C	=	0,509
H	=	0,032
O	=	0,266
PbO	=	0,513
		1,320.

Diess giebt in hundert Theilen:

C	=	38,57	C	=	1377,670
H	=	2,42	H	=	86,610
		oder 3572,73,			
O	=	20,15	O	=	719,960
PbO	=	38,86	PbO	=	1388,490
		100,00			3572,730.

Diess giebt die Formel $C_{18} H_{14} O_7 + PbO$. Da man jedoch urch die Calcination des brasileïnsauren Bleies eine Menge auerstoff erhält, welche fast das Doppelte derjenigen beträgt, elche das brasilinsaure Salz liefert, so muss man daraus abehmen, dass die Sättigungscapacität des Brasileïns doppelt so ross als die des Brasilins ist, mithin enthält das brasileïnsaure alz zwei Atome Basis, und die Formel dieses Salzes wird daurch folgende: $C_{36} H_{28} O_{14} + 2 PbO$, das Atomgewicht würde ber sein $3572,73 \times 2 = 7145,46$.

Aus diesen Resultaten der Analyse sieht man deutlich, dass as Brasilin, $C_{36} H_{28} O_{12}$, indem es sich durch den Einfluss der uft färbt, zwei Atome Sauerstoff absorbirt, um sich in Brasileïn, $_{36} H_{28} O_{14}$, zu verwandeln, welches daher die doppelte Sättiungscapacität des ersteren besitzt.

Hämatoxylin.

Die Untersuchung dieses Pigments wurde erst kürzlich durch rdmann ausgeführt; ich glaubte, wenigstens vor der Hand, icht, mich damit beschäftigen zu müssen.

Carthamin.

Die Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Blüthen es *Carthamus tinctoria*, einer unter dem Namen Saflor bekanneren Distelgattung, verdankt man Beckmann, Dufour und Iarchais. Man nimmt in diesen Blüthen zwei verschiedene Farbstoffe an; den einen, gelb und löslich in Wasser, kann man schon durch eine einfache Wäsche erhalten; der andere ist roth, unlöslich in Wasser, löslich in den schwachen Alkalien, wenig löslich in Alkohol und noch weniger in Aether. Diesem letzteren hat Chevreul den Namen Carthamin gegeben. Nach Döbereiner besitzt der gelbe Farbstoff alkalische Eigenschaften, während sich der rothe Farbstoff sauer zeigt, weshalb er vorgeschlagen hat, ihm den Namen *Carthaminsäure* zu geben. Nach ihm bildet dieses rothe Pigment mit den Alkalien besondere Salze, von welchen einige, wie das carthaminsaure Natron, in seidenartigen glänzenden Nadeln krystallisiren. Diese Salze sind alle farblos und zeigen die merkwürdige Eigenschaft, dass sie mit den vegetabilischen Säuren einen glänzenden rosenrothen Niederschlag geben.

Das beste Verfahren, um das Carthamin isolirt darzustellen, besteht darin, die Blüthen des Saflors durch Wasser auszuziehen, welches das ganze gelbe Pigment wegnimmt. Hierauf setzt man sie der Einwirkung eines durch ein wenig kohlensaures Natron leicht alkalisch gemachten Wassers aus. Die alkalische Flüssigkeit wird alsdann durch Bleihydrat gefällt, welches einen unlöslichen Lack von carthaminsaurem Bleioxyd bildet. Man zersetzt dieses vorher gut ausgewaschene Salz durch ein Uebermaass von Schwefelwasserstoff. Man filtrirt und erhält so eine hellgelb gefärbte, dem gelben durch die Wäsche mit Wasser den Blüthen entzogenen Pigmente ganz ähnliche Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit liefert durch die freiwillige Verdunstung, oder wenn sie hinreichend gesättigt war, augenblicklich weisse Nadeln. Diess ist das reine Carthamin.

Eigenschaften. Das reine Carthamin erscheint in kleinen prismatischen weissen Nadeln von leicht bitterem Geschmacke. Es ist ein wenig löslich in Alkohol, aber weniger löslich in Wasser.

An der Luft färbt es sich sehr wenig lichtgelb.

Die Schwefelsäure färbt es nicht, löst es aber auf; concentrirt, schwärzt sie es nach einigen Minuten. Die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bringen mit ihm keine Färbung hervor und lösen es nur mit Anwendung einer geringen Wärme auf.

Mit einigen Blasen Sauerstoff in eine Quecksilberglocke gebracht, nimmt es selbst nach Verlauf von einigen Tagen nur eine gelbe Färbung an. Es erleidet jedoch, sobald es mit Sauerstoff und Alkalien zusammengebracht wird, eine merkbare Veränderung. Es färbt sich plötzlich gelb und alsdann rosenroth, analog dem Roth des Saflors. Dieser Stoff löst sich alsdann sehr gut in den Alkalien, und durch Neutralisation der Lösung durch Citronensäure schlägt man rothe, dem auf gewöhnlichem Wege bereiteten Carthamin ähnliche Flocken nieder. Ich gebe diesem rothen Stoffe den Namen *Carthameïn.*

Ammoniak färbt das weisse Carthamin rosenroth, und zwar schwerer als kaustisches oder kohlensaures Kali oder Natron.

Unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke, abgeschlossen von dem Einflusse der Luft, besitzen die Alkalien nicht die Eigenschaft, das Carthamin in Carthameïn zu verwandeln.

Essigsaures Bleioxyd schlägt das Carthamin in Gestalt eines eissen Lackes nieder, welcher sich bei dem verlängerten Einusse der Luft gelb und dann rosenroth färbt.

Auf brennende Kohlen geworfen, schmilzt das Carthamin, hwillt auf und, zersetzt sich, indem es einen pikanten Geruch sstösst, aber ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Gelbes Pigment des Saflors. Ich habe das gelbe Pigment es Saflors zuerst als einen Uebergangszustand vom weissen Carmin zum Carthameïn betrachtet, wurde jedoch durch die genauere Prüfung seiner Eigenschaften genöthigt, meine Ansicht u ändern. Durch kein Mittel gelang es mir, aus dieser gelben lüssigkeit Krystalle zu erhalten, und obgleich ich sie, nachdem h sie concentrirt hatte, mit Chromsäure, mit Manganüberoxyd nd Schwefelsäure, mit Bleiüberoxyd behandelte, so konnte ich och die rosenrothe Farbe in derselben nicht wieder herstellen. is zur Trockne eingedampft, gab diese Flüssigkeit eine gelbe asse, welche ich mit Aether behandelte. Die ätherische Tinctur etzte nach zweitägiger freiwilliger Verdunstung eine pulverige elbe Masse ab, welche keine Spuren von Krystallisation zeigte. Dieses Pigment erfordert eine weitere Untersuchung, welche die eit mir bis jetzt nicht erlaubte vorzunehmen.

Analyse des Carthamins, des Carthameïns und des veränerten Carthamins. Ich habe das weisse Carthamin, das Carthaein, eben so wie dieses letztere, durch die verlängerte Einwirng der Luft Veränderte analysirt.

Das reine Carthamin gab auf 0,811, 2,269 Kohlensäure und ,314 Wasser.

Daher auf 0,811 in 100 Theilen:

C = 0,619	C = 76,31	Diess entspricht $C_{26} H_{18} O_5$.
H = 0,035	H = 4,28	
O = 0,157	O = 19,41.	Das Atomgewicht ist 2562,32.

Die berechneten Zahlen sind:

C =	76,10
H =	4,38
O =	19,52.

Krystallisirt, enthält es 2 Atome Wasser. Das gefundene Wasser beträgt im Mittel 8,29 Proc.

Daher 1 At. Carthamin = 2562,32
2 At. Wasser = 224,96
2787,28.

Das berechnete Wasser beträgt im Mittel 8,07 Proc., o(
212,42 Atomgewicht des Wassers.

Das Carthameïn oder gefärbte Carthamin gab folgende I
sultate:

0,417 Carthameïn enthalten:
1,081 Kohlensäure,
0,152 Wasser.

Hieraus in 100 Theilen:

C = 70,50
H = 4,08 } was der Formel $C_{26}\,H_{18}\,O_7$ entspricht.
O = 25,42
100,00.

Daher:		Berechnete Zusammensetzun
C_{26} =	1950	C = 70,59
H_{18} =	112,32	H = 4,06
O_7 =	700,00	O = 25,35
Atomgewicht	2762,32.	

Das durch Luft und Sonne veränderte und vergelbte,
Wasser lösliche Carthamin gab auf 0,522:
Wasser 0,170; Kohlensäure 1,322.

Daher in 100 Theilen:

C = 69,28
H = 3,44 } was der Formel $C_{24}\,H_{14}\,O_7$ entspricht.
O = 27,28
100,00.

Die berechnete Zusammensetzung in 100 Theilen ist:

C =	69,57	C_{24} =	1800,00
H =	3,38	H_{14} =	87,36
O =	27,05	O_7 =	700,00
	100,00		2587,36 Atomgewi

Demzufolge sieht man, dass das Carthamin, indem es
färbt, an der Luft 2 At. Sauerstoff absorbirt.

$$C_{26}\,H_{18}\,O_5 + O_2 + C_{26}\,H_{18}\,O_7.$$

Jnter dem Einflusse des Sonnenlichtes und der verlängerten
rkung der Luft verliert es jedoch 2 At. Kohlenstoff und
Wasserstoff, welche durch 6 At. Sauerstoff sich in Kohlen-
und Wasser verwandeln, wie es folgende Gleichung zeigt:

$$C_{26} H_{18} O_7 + O_6 = C_{24} H_{14} O_7 + 2 CO_2 + 2 H_2O.$$

Santalin.

'elletier analysirte zuerst das Sandelholz und isolirte den
n Farbstoff, welchen er mit dem Namen Santalin bezeich-
Pelletier analysirte diese Substanz und stellte sie
die Formel $C_{16} H_{16} O_{32}$ dar. Er betrachtet es als einen
n Farbstoff, wegen seiner Affinität zu den Salze bildenden
. Folgendes ist eine Thatsache, welche er berichtet und
e zu sehr mit meinen Ansichten übereinstimmt, als dass ich
be nicht anführen sollte:

„Die Lösung des Santalins in Schwefeläther geschieht nicht
blicklich; sie tritt erst durch verlängerte Einwirkung ein,
ie Lösung erscheint, anstatt roth wie in Alkohol, orange
elbst gelb, wenn man sie ohne den Einfluss der Luft be-
lt hat. Durch freiwillige Verdunstung des Aethers an der
Luft erhält man den Farbstoff prächtig roth. Wenn man
Aether schnell im luftleeren Raume abdampft, so ist die
viel weniger intensiv; oft ist sie sogar ganz gelb. Man
kt zugleich, dass, wenn der Aether, welchen man anwen-
uch noch so sorgfältig vom Wasser befreit und das Santa-
llkommen gut ausgetrocknet ist, doch nach dem Abdam-
ler ätherischen Tinctur immer etwas Wasser zurückbleibt;
ignet sich oft, dass man Eis erhält, wenn die Verdampfung
ethers sehr rasch unter der Glocke der Luftpumpe geschieht.
agt sich nun, wie diese Erscheinungen zu erklären sind.
st versucht zu glauben, dass das Santalin, indem es sich
ether löst, einen Theil seines Sauerstoffes verliert, dass die-
f Unkosten des Wasserstoffes im Aether Wasser bildet und
hierauf das Santalin durch das Aussetzen an die Luft die
Stärke seiner Farbe durch Absorbirung von Sauerstoff wie-
rlangt. Um jedoch dieser Erklärung einiges Zutrauen schen-
u können, bedarf sie noch anderer Thatsachen zur Unter-
ing.“

Extraction und Eigenschaften des Santalins. Das Sandel-holz wurde mit Aether behandelt, welcher sich stark dunkelroth färbte. Die bis auf $\frac{2}{3}$ eingedampfte Flüssigkeit wurde mit Blei-hydrat gemengt. Es bildete sich ein reichlicher dunkelrother Lack von santalinsaurem Bleioxyd. Dieses Salz wurde auf einem Filter ausgewaschen und alsdann, in Wasser eingerührt, einem Strome Schwefelwasserstoffsäure ausgesetzt. Ich filtrirte und erhielt eine nur ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Durch ihre Abdampfung im luftleeren Raume lieferte sie ein weissliches krystallinisches Pulver. Diess war das reine Santalin.

Dieses Pulver absorbirt leicht den Sauerstoff der Luft. Wenn man es mit Wasser kocht, so färbt es sich roth. Die Alkalien Kali, Natron und Ammoniak lassen es augenblicklich eine dunkel-rothe Farbe annehmen. Die Essigsäure, Salpetersäure, Chlor-wasserstoffsäure und Schwefelsäure in verdünntem Zustande lösen es mit rother Farbe auf.

Es verbindet sich mit dem Bleioxyde und das Salz ist roth-braun gefärbt.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Lösun-gen färben sich an den Rändern roth. Ein Tropfen eines Alkali's dunkelt die Färbung sogleich.

Eine der Siedehitze unterworfene Santalinlösung lässt beim Wiedererkalten ein rothes Pulver absetzen, in welchem man mittelst des Mikroskopes deutlich eine Menge kleiner, lebhaft ro-ther Nadeln unterscheidet. Diess ist das Santaleïn.

In einer Röhre geglüht, giebt es kein stickstoffhaltiges Product.

Barwood- oder Camwood-Holz.

Es wird nicht ohne Interesse sein, wenn ich hier einige Nachrichten über ein in England sehr viel unter dem Namen Bar-wood oder Camwood angewandtes Rothholz gebe, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem Sandelholz hat. Das Folgende ist der Auszug einer vor einigen Jahren durch Girardin und mich unternommenen, aber bis jetzt noch nicht veröffentlichten Arbeit.

Geschichtliches. Der schwedische Naturforscher Afzelius entdeckte, in der Colonie Sierra-Leona in Afrika, einen grossen schönen 19,50 M. hohen Baum, mit weissen Blüthen, welcher zur Familie der Leguminosen gehört und dem er den Namen *Baphia*

nitida gab. De Çandolle stellte diese Gattung, jedoch zweifelhaft, den Pterocarpus zur Seite, welche das Sandelholz liefern. Man sieht eine Abbildung davon im *Botanical Cabinet* von Loddige*). Die Portugiesen bringen dieses Holz schon seit ungefähr 60 Jahren nach Europa**). Nur in England wird es benutzt. Das dunkle Roth, welches man gewöhnlich auf den englischen Bandanas-Taschentüchern sieht, wird zum grössten Theile durch den durch schwefelsaures Eisenoxyd dunkler gemachten Farbstoff des Barwood hervorgebracht. Nach Mac Culloch war die Einfuhr dieses Holzes im Jahre 1829 bis auf 246 Tonnen 15 Cwt. gestiegen. Im Jahre 1833 kostete es auf dem Londoner Markte 9 bis 11 Pfd. Sterl. die Tonne, den Zoll von 5 Schilling eingerechnet***). Mac Culloch macht einen Unterschied zwischen dem Barwood und dem Camwood; es ist jedoch dasselbe Holz, welches nur von zwei verschiedenen Orten der afrikanischen Küste kommt†).

Das Holz, welches Girardin und ich untersucht haben, erhielten wir aus England. Es war uns im Jahre 1837 durch Herrn Claudius Arnaudtizon, Schüler der *école de Chimie* in Rouen, geschickt worden.

Eigenschaften. Dieses Holz besitzt, in Gestalt eines groben Pulvers, eine der des Santal ähnliche, lebhafte rothe Farbe, ohne Geruch und ohne deutlichen Geschmack. Es färbt den Speichel fast gar nicht. Kaltes Wasser nimmt in Berührung mit diesem Pulver erst nach 5tägigem Maceriren eine fahle Färbung an. 100 Theile Wasser lösen nur 2,21 auf, bestehend aus 0,85 Farbstoff und 1,36 salzigen Bestandtheilen. Kochendes Wasser färbt sich stärker röthlich-gelb; es lässt jedoch beim Wiedererkalten einen Theil des Farbstoffes in Gestalt eines rothen Pulvers niederfallen. 100 Theile Wasser von 100° lösen 8,86, bestehend aus 7,24 Farbstoff und 1,62 Salze, welche vorzüglich aus schwefelsauren Salzen und Chlorüren bestehen.

*) Loddige. *Vol. IV, Fig.* 367.

**) Bancroft, *Philosophy of permanent colours.* — Dampier, *vol.* 2, *part.* 2, *p.* 58.

***) Mac Culloch, *A Dictionnary practical, theoretical and historical of commerce and commercial navigation.* 1835, *p.* 123.

†) *Ibid. p.* 216.

Macerirt man dieses Pulver mit Alkohol von 84°, so derselbe fast augenblicklich eine sehr dunkle weinrothe Far

Um 1 Gr. dieses Pulvers zu entfärben, musste man es mals mit kochendem Alkohol behandeln. Die alkoholische sigkeit enthielt 0,23 Farbstoff und 0,004 Salz. Hieraus e sich, dass in dem Barwood 23 Proc. rother Farbstoff befi sind, während das Sandelholz, nach Pelletier, davo 16,75 enthält.

Die alkoholische Lösung verhält sich folgendermaasse gen die Reagentien:

Destillirtes Wasser, in grosser Menge zugesetzt . .	trübt stark ochergelb. De derschlag wird durch die Alkalien wieder aufgelöst, u Flüssigkeit nimmt eine d weinrothe Farbe an.
Fixe Alkalien	verändern die Farbe in D carmoisinroth oder Dunkelv
Kalkwasser	eben so.
Schwefelsäure	dunkelt die Farbe, indem s selbe in Cochenilleroth umwa
Schwefelwasserstoffsäure .	reagirt wie das Wasser.
Zinnsalz	blutrother Niederschlag.
Zinnchlorid	ziegelrother Niederschlag.
Essigsaures Bleioxyd . .	gelatinöser dunkelvioletter derschlag.
Eisenoxydulsalze . . .	sehr reichlicher violetter N schlag.
Kupfersalze	gelatinöser braunvioletter derschlag.
Salzburger Vitriol . . .	eben so.
Quecksilberchlorid . . .	reichlicher ziegelrother N schlag.
Salpetersaures Wismuthoxyd	färbt hell und glänzend ca sinroth.
Schwefelsaures Zinkoxyd .	flockiger, lebhaft rother N schlag, welcher viel leicht die Flüssigkeit ist.

Brechweinstein . . .	reichlicher dunkelkirschrother Niederschlag.
Neutrale Kalisalze . . .	reagiren wie reines Wasser.
Barytwasser	dunkelbraun - violetter Niederschlag.
Thierleim	bräunlicher ochergelber Niederschlag.
Chlor	färbt die Flüssigkeit wieder hellgelb, mit einem leichten gelblichbraunen, dem Eisenhydrate ähnlichen Niederschlage.

Der Holzgeist reagirt auf das Barwood wie der Alkohol, und die eben so stark gefärbte Lösung zersetzt sich mit den Reagenzien eben so.

Wässeriger Aether nimmt fast augenblicklich eine orangerothe Färbung an, ein wenig heller als die des Alkohols. Diese Flüssigkeit löst 19,47 Proc. Farbstoff.

Ammoniak, Kali und Natron nehmen, in Berührung mit dem Barwoodpulver, eine violettrothe, ausnehmend dunkle Färbung an. Diese Lösungen lassen, durch Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, den Farbstoff in Gestalt eines dunkelbraunrothen Pulvers niederfallen.

Die Essigsäure färbt sich, wie mit dem Sandelholze, stark roth.

Der Farbstoff wurde eben so aus dem Barwood extrahirt wie der aus dem Sandelholz. Er zeigte dieselben Eigenschaften wie das Santalin; auch betrachten wir ihn als mit diesem letzteren identisch.

Die mit Barwood erhaltene rothe Farbe ist glänzend, jedoch nicht so dauerhaft als die des Krapp. Durch Seife wird sie bräunlich. Was jedoch das Braun anlangt, so ist es vollkommen solid. Durch Anwendung des Quercitrons und anderer Farbstoffe mit dem Barwood erhält man eine grosse Mannigfaltigkeit von Schattirungen, man färbt jedoch in diesem Falle mit den beiden Farbstoffen, einem nach dem andern.

Das Camwood liefert analoge Farben, wird jedoch nicht angewandt, da der Preis desselben ein und ein halbmal höher als der des Barwoods ist und seine Farben weniger dauerhaft sind.

Carmin.

Erst im Jahre 1818 wurde der Farbstoff der Cochenille durch Pelletier und Caventou isolirt dargestellt, welche ihm den Namen *Carmine* gaben. Sie erhielten dasselbe, indem sie die Cochenille mit Aether auszogen, welcher den ganzen Fettstoff wegnimmt, den Rückstand mehrmals mit siedendem Alkohol, nach dem Erkalten den gebildeten Niederschlag mit reinem und kaltem Alkohol behandelten und endlich ein gleiches Volumen reinen wässerigen Aether zusetzten. Das Carmin setzt sich in purpurrothen und krystallinischen Körnern ab. Lassaigne fand 1819 diesen Stoff im Kermes (*Coccus ilicis*), und es ist sehr wahrscheinlich, dass er gleichfalls in allen anderen Coccusarten vorkommt, welche, wie die Cochenille, oder der polnische Kermes, oder der Gummilack des Handels, auch färbende Stoffe liefern. Pelletier analysirte das Carmin im Jahre 1832 und gab ihm die Formel $C_{16} H_{26} NO_{10}$; er giebt diese Formel jedoch nur mit Vorbehalt, indem er vermuthet, dass die Substanz ein wenig Wasser enthielt, da es sehr schwer ist, sie zu trocknen, ohne sie zu verändern.

Um das Carmin im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten, zog ich gute Cochenille, um sie von den ganzen Fettstoffen zu befreien, mit Aether aus und machte alsdann eine starke Abkochung in Wasser. Bleihydrat schlug den ganzen Farbstoff nieder und die obenstehende Flüssigkeit blieb vollkommen entfärbt. Das violette carminsaure Bleioxyd wurde durch ein Uebermaass Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, und die filtrirte, fast farblose Flüssigkeit setzte nach dem Erkalten kleine blassgelbe Nadeln ab, welche durch Waschen mit Aether und Pressen zwischen Papier ganz weiss wurden.

Eigenschaften. Das Carmin ist farblos und hat einen ekelhaften, sehr widrigen Geschmack. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, viel weniger aber in Aether.

Beim Einflusse der Luft färbt es sich langsam; seine Lösung wird an den Rändern gelbroth. Wenn man sie kocht, so färbt sie sich und setzt durch Concentration eine Menge schön purpurrother Flocken von *Carmeïn* ab.

Diese farblose Carminlösung giebt, in einer kleinen Retorte mit doppelt-chromsaurem Kali erhitzt, eine schön rothgefärbte

Flüssigkeit, welche bald einen Lack in Gestalt einer Menge rother Flocken absetzt, welcher aus Carmeïn und Chromoxyd zusammengesetzt ist. Mit kaustischem Kali behandelt, zersetzt sich dieser Lack, und es bleibt Chromoxyd als grünes Pulver zurück.

Das Carmin röthet sich beim Einflusse von Mineralsäuren, besonders der Salpetersäure, und löst sich in denselben. Die Alkalien färben es augenblicklich mehr oder weniger dunkel rothviolett, und es setzt sich zu gleicher Zeit der Farbstoff grösstentheils ab.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen Niederschlag, welcher jedoch an der Luft blau wird und sich, wenn man ihn schüttelt, dunkel blauviolett färbt. Das Carmin und das Carmeïn sind an und für sich nicht flüchtig, ein kleiner Theil des Farbstoffes wird nur durch die Dämpfe des zersetzten Theiles mit fortgerissen. Beide liefern durch ihre Zersetzung ammoniakalische Producte.

2. Gelbe Pigmente.

Quercitrin.

Dem hauptsächlichen Farbstoffe der Rinde des Quercitrons (*Quercus nigra L.*, *Quercus tinctoria*, *Michaux*) gab Chevreul den Namen *Quercitrin*. Durch langsames Eindicken eines Aufgusses oder einer Abkochung der Rinde erhielt er es beim Wiedererkalten in kleinen blassgelben, ein wenig grauen Blättchen oder Schuppen. Nach diesem Chemiker kommt dieser Stoff in der Rinde von einem rothfärbenden und braunen Pigmente und Gerbstoff begleitet vor; die beiden ersteren Substanzen rühren theilweise wenigstens von einer Veränderung des Quercitrins her. Die alte Abkochung des Quercitrons giebt bei der Färberei wenig aus; denn es hat sich ein grosser Theil des Quercitrins abgesetzt, und das, was in der Lösung zurückbleibt, hat eine dunkle Farbe und befestigt sich weniger leicht auf den Stoffen. Im Jahre 1840 stellte Bolley einige Versuche über den gelben Farbstoff des Quercitrons an. Er erhielt ihn durch Ausziehen der pulverisirten Rinde mit Alkohol von 84° in einem Verdrängungsapparate, durch Fällen des Gerbstoffes mit Thierleim oder ein wenig Kalk und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit. Er setzt sich in gelben krystallinischen Krusten ab. Man reinigt dieselben durch Waschen mit Wasser, setzt, nachdem man sie

mehrere Male in Alkohol gelöst hat, Wasser zu und erhält durch Abdampfen der Lösung endlich ein schwefel- oder sogar chromgelbes krystallinisches Pulver. Bolley giebt diesem Stoffe den Namen *Quercitrinsäure*, weil er das Lakmus merklich röthet und mit den Basen Verbindungen eingeht. Er bezeichnet ihn durch die Formel $C_{16} H_{16} O_9 + H_2O$ und sein Bleisalz durch $C_{16} H_{16} O_9$ $+ PbO$.

Ich erhielt das Quercitrin folgendermaassen. Der wässerigen Quercitronabkochung wurde zuerst ein wenig Thierleim zugesetzt, um den ganzen Gerbstoff zu fällen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit einer sehr geringen Menge Bleihydrat behandelt, welche einen schmuzig-braunen Niederschlag hervorbrachte. Die abgegossene Flüssigkeit hatte eine sehr schöne goldgelbe Farbe und gab mit demselben Hydrat einen glänzend gelben reichlichen Niederschlag.

Dieser letztere Lack wurde, nachdem er gut ausgewaschen war, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Die hierdurch erhaltene farblose Flüssigkeit lieferte, im luftleeren Raume abgedampft, weisse Nadeln von reinem Quercitrin.

Eigenschaften. Das Quercitrin ist farblos und besitzt einen leicht zuckersüssen Geschmack mit bitterem Nachgeschmack.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich.

Beim Einflusse der Luft färbt es sich langsam lichtgelb, und die Lösung setzt nach und nach gelblich-weisse Flocken von krystallinischem Ansehen ab. Die längere Zeit der Luft ausgesetzte wässerige Lösung erlangt zuletzt eine dunkelgelbe Farbe.

Die Mineralsäuren lösen es auf und färben es zugleich gelb.

Die Alkalien färben es beim Einflusse der Luft dunkelbraungelb. Ammoniak bringt dieselbe Wirkung hervor. Kalkwasser bewirkt darin sogleich eine braungelbe Färbung; filtrirt man eine farblose Quercitrinlösung durch ein nicht mit Säure gewaschenes Papier, so färbt sich dasselbe ebenfalls braun. Essigsaures Bleioxyd giebt mit Quercitrin einen weissen Niederschlag, welchen man in einer mit Stickstoff erfüllten Röhre trocknen kann, ohne dass er sich merklich färbt; an der Luft jedoch nimmt er nach Verlauf einiger Stunden eine gelbe Färbung an. Kocht man eine Quercitrinlösung in einer Schale, so trübt sie sich und setzt eine Menge kleiner nadelförmiger Krystalle von *Quercitrein*

», welches weniger löslich in Wasser ist und mit Bleihydrat inen schön goldgelben Lack von quercitreïnsaurem Bleioxyd ildet.

Diese Thatsachen beweisen daher, dass in der Rinde des uercitrons nur ein einziger Farbstoff vorkommt, welcher in em Kern des Holzes farblos ist und nur dadurch, dass er aus er Luft Sauerstoff absorbirt, in den Zustand des gelben Pigmen- s oder Quercitreïn übergeht. Das braune Pigment des Holzes t ein Gemenge von Quercitreïn und Gerbstoff, oder vielmehr uercitreïnsaurem Kalk, durch veränderten Gerbstoff braun ge- rbt. Das Quercitrin und das Quercitreïn sind zum grossen heil flüchtig. Stickstoffhaltig sind sie nicht.

Analyse. Schön orangegelbes quercitreïnsaures Bleioxyd urde getrocknet und der Analyse unterworfen.

1,32 Gr. dieses Salzes gaben 0,295 metallisches Blei. Daher s Atomgewicht = 5792,34.

0,830 Gr. dieses Salzes gaben, mit Kupferoxyd analysirt:

1,261 Kohlensäure,
0,251 Wasser.

Daher:

C	=	0,344
H	=	0,028
O	=	0,259
PbO	=	0,199
		0,830.

Diess giebt in 100 Theilen:

C	=	41,53	C	=	2405,34
H	=	3,33	H	=	192,64
		oder 5792,34,			
O	=	31,20	O	=	1807,40
PbO	=	23,94	PbO	=	1386,96
		100,00			5792,34.

Diess giebt die Formel $C_{32} H_{30} O_{18} + PbO$.

Das farblose quercitrinsaure Bleioxyd wurde eben so ana- lysirt:

1,45 Gr. dieses Salzes gaben 0,199 Blei. Daher das Atom- gewicht = 9432,29.

1,21 Gr. gaben bei der Analyse 2,266 Gr. Kohlensäure und 0,432 Wasser.

Daher:

		oder auf 100 Th.,	
C	= 0,618	C	= 51,11
H	= 0,048	H	= 3,99
O	= 0,362	O	= 29,84
PbO	= 0,182	PbO	= 15,06
	1,210		100,00.

Auf 9432,29 würde man haben:

C	= 4821,11
H	= 376,57
O	= 2814,59
PbO	= 1420,11
	9432,38.

Die Formel des quercitrinsauren Bleioxyds muss daher sein: $2 (C_{32} H_{30} O_{14}) + PbO$, und sein Atomgewicht = 4716,19.

Daraus sieht man, dass das Quercitrin, indem es sich zu Quercitreïn umwandelt, 4 Atome Sauerstoff absorbirt und zur Neutralisation eine doppelte Menge Bleioxyd erfordert.

Luteolin.

Chevreul ist der einzige Chemiker, welcher sich mit dem gelben Farbstoffe des Wau beschäftigt hat. Er erhielt ihn durch Sublimation in kleinen blassgelben Nadeln und gab ihm den Namen *Luteolin.* Nach diesem Chemiker vereinigt sich in dieser Materie nicht das ganze Färbevermögen des Wau's, denn derselbe besitzt die Eigenschaft, auf die Stoffe eine gelbrothe Substanz zu übertragen, welche den Glanz des Luteolins trübt. In dem trocknen Wau findet sich eine bedeutende Quantität dieses gelbrothen Stoffes, es kann sich jedoch derselbe auch auf Kosten des Luteolins bilden, sobald man den Aufguss oder die Abkochung des Wau's während einiger Zeit dem Einflusse der Luft und Hitze aussetzt.

Wenn man bei einer Wauabkochung dasselbe Verfahren wie bei den übrigen Farbsubstanzen anwendet, so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit, welche beim Wiedererkalten eine Menge gelblich-weisser Flitter absetzt. — Wenn man dieselbe Flüssig-

zeit mit einigen Tropfen sirupdicker Chromsäure oder ein wenig doppelt-chromsaurem Kali kochen lässt, so erhält man beim Erkalten schön goldgelbe breite Flitter, welche dem Jodblei ganz ähnlich sind. Dieselben Flitter erhält man auch ohne Anwendung oxydirender Körper, blos durch den etwas verlängerten Einfluss der Luft. Ich nenne dieses gelbe Pigment *Luteoleïn.*

Eigenschaften. Das Luteolin erscheint in weissen Flittern, ist in Wasser löslich, jedoch viel mehr in warmem als in kaltem, auch in Alkohol und Aether ist es löslich.

Sein Geschmack ist süsslich mit leicht bitterem Nachgeschmack.

Es ist flüchtig und sublimirt in goldgelben Nadeln, untermischt mit anderen weniger gefärbten.

Es reagirt auf das Lakmus merklich sauer.

Schwefelsäure färbt es lichtgelb und löst es auf. Salpetersäure giebt ihm eine dunklere gelbe Färbung schneller, und es findet ein Entweichen von röthlichen Dämpfen, wenn man es erhitzt, statt.

Schwefelsaures Eisenoxydul fällt es sehr blass grünlichgelb; setzt man jedoch den Niederschlag der Luft aus, so dunkelt er immer mehr und wird olivenbraun.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen Niederschlag, welcher durch längeres Aussetzen an die Luft goldgelb wird.

Kali, Natron und Ammoniak färben die Luteolinlösung schön dunkelgelb, und nach Verlauf von vier und zwanzig Stunden hat die Flüssigkeit den ganzen Farbstoff abgesetzt. Das Barytwasser, Strontianwasser und Kalkwasser verhält sich auf dieselbe Weise; so sieht man, wenn man eine farblose Luteolinlösung durch nicht mit Säure gewaschenes Papier filtrirte, nach Verlauf von zwei Stunden das Papier gänzlich lebhaft gelb gefärbt.

Der Wau enthält Gerbsäure, welche, indem sie sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption färbt, jene röthliche Masse bildet, welche Chevreul in der Wauabkochung gefunden hat.

Morin.

Georges und Chevreul sind so zu sagen die einzigen Chemiker, welche das Gelbholz oder den Färbermaulbeerbaum (*Morus tinctoria L.*, *Broussonetia tinctoria*, *Kunnt*) in chemischer Beziehung untersucht haben. Der Erstere lieferte nur

eine unzulängliche Analyse dieses Holzes, während der Letzte
uns über die Stoffe aufklärte, welchen er seine färbenden Eig
schaften verdankt.

Chevreul erklärt, dass in dem Gelbholze zwei Farbsto
vorkommen, welche die Eigenschaft haben, mit Alaun behand
Stoffe gelb zu färben; er hat sie *gelbes Morin* und *weisses Mori*
genannt. Beide können in Krystallen sublimiren. Sie unte
scheiden sich dadurch von einander, dass die wässerige Lösu
des gelben Morins durch schwefelsaures Eisenoxyd grün, d
des weissen Morins aber durch dasselbe Reagens kastanienbra
gefärbt wird. Das weisse Morin kommt vorzüglich in dem P
ver vor, welches man im Innern der Holzscheite findet. D
gelbe Morin erhält man, indem man das Holz mit Wasser auszieh
das Extract so weit eindampft, bis es beim Erkalten Krystall
absetzt, diese Krystalle in Aether löst und von Neuem abdampf
Diese beiden Pigmente werden durch die Luft leicht veränd
und erhalten durch dieselbe eine gelbrothe Farbe.

Alle meine Versuche über die Farbstoffe hatten mich zu de
Annahme geführt, dass das weisse Morin und das gelbe Morin nu
Modificationen eines und desselben Pigments sein könnten, und ich
erhielt in der That, als ich dasselbe Extractionsverfahren wie bei
den anderen Farbstoffen anwandte, durch Krystallisation das
weisse Morin, welches ich in Zukunft kurzweg Morin nennen
werde, dem krystallinischen Pulver vollkommen ähnlich, welches
in dem Kerne des Gelbholzes vorkommt, nur in ganz blass
gelblich-weissen glänzenden Krystallen.

Eigenschaften. Diese Krystalle erscheinen blätterig und
haben einen süsslichen und bitteren Geschmack.

Das Morin ist löslich in Wasser; diese Lösung absorbirt
jedoch beim Einflusse der Luft Sauerstoff, nimmt eine gelbe Farbe
an und verwandelt sich in gelbes Morin, welches ich *Morein*
nennen werde.

Diese Thatsache zeigte sich unter einer über Quecksilber ge-
stellten und reines Sauerstoffgas enthaltenden Glocke; das Gas
war in beträchtlicher Menge absorbirt worden und die Lösung
nahm eine goldgelbe Färbung an.

Die Mineralsäuren lösen das Morin auf und färben es dabei
gelb.

Schwefelsaures Eisenoxyd färbt es, wie schon Chevreul obachtet hatte, granatroth. Essigsaures Bleioxyd fällt es eiss.

In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt das Morin zum Theil in einen blassgelben Nadeln.

Durch die Einwirkung der Alkalien unter dem Einflusse der Luft hält es eine schön dunkelgelbe in's Orange spielende Färbung.

Kocht man das Morin in Wasser, so absorbirt es Sauerstoff d verwandelt sich in *gelbes Moreïn*, welches sich beim Erkalten setzt. Durch Oxydation des Morins mittelst ein wenig Chromure oder doppelt-chromsaures Kali erhält man schneller daslbe Resultat. Auf beiden Wegen erhält man Moreïn und hromoxyd.

Eigenschaften des Moreïns. Das Moreïn krystallisirt in hönen gelben Flittern, welche einige Aehnlichkeit mit dem teoleïn haben. Diese Flitter sind flüchtig.

Es reagirt auf Lakmus merklich sauer, ist in kaltem Wasser enig löslich, viel mehr aber in kochendem Wasser und sehr slich in Alkohol und Aether.

Die Säuren lösen es auf, indem sie es dunkelgelb färben. lpetersäure färbt es mit Entwickelung röthlicher Dämpfe rothaun.

Die Alkalien färben es orange.

Essigsaures Bleioxyd fällt es goldgelb; schwefelsaures Eisenyd dunkelgrün.

Das Moreïn ist in Krystallen oder gelöst nicht sehr beständg. Es absorbirt nach längerer Zeit eine neue Menge Saueroff und wird alsdann braunroth. Man kann diese Sauerstoffsorption beobachten, wenn man die Lösung über Quecksilber it Sauerstoff zusammenbringt. Dieses ist der Ursprung des then und des braunen Pigments, welche man immer in den elbholzdecocten antrifft und welche sich an der Oberfläche des ingere Zeit der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesenen Gelbolzes finden.

Bixin.

Der Orlean ist ein seiner chemischen Beschaffenheit nach noch sehr wenig bekanntes Färbemittel. John hat eine Analyse des Fleisches, welches die Körner des Orleanbaumes um-

giebt und welches nicht gegohren hatte, geliefert; wir erfahren jedoch durch diese Analyse sehr wenig über den Farbstoff. Boussingault hat die vorzüglichsten chemischen Eigenschaften des im Handel vorkommenden Orlean angegeben, ohne sich mit den Stoffen zu beschäftigen, welche ihm seine färbende Kraft geben.

Chevreul versuchte diese Frage zu beantworten. Nach ihm existiren im Orlean zwei verschiedene Farbstoffe, nämlich:

1) Ein gelbes, in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether aber nur schwach lösliches Pigment. Dasselbe haftet gut auf Seide und alaunter Wolle, welche es gelb färbt.

2) Ein im trocknen Zustande rothes Pigment, sehr wenig löslich in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether, welche es orangeroth färbt.

Dasselbe zeichnet sich besonders durch die Eigenschaft aus, unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure sehr schön indigblau zu werden.

Der besser dargestellte Orlean enthält verhältnissmässig mehr gelbes Pigment als der gewöhnliche Orlean; Chevreul sagt jedoch nicht, welche Mittel er zur Trennung dieser beiden Farbstoffe anwandte, noch ob er sie im Zustande vollkommener Reinheit erhalten hat.

Folgendes sind die Versuche, welche ich über den Orlean angestellt habe.

Der innere gelbzinnoberrothe Theil eines ausgezeichneten Stückes käuflichen Orleans wurde mit einer sehr schwachen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt. Die rothbraune Lösung wurde mit Bleihydrat gefällt, welches den ganzen Farbstoff abschied. Schwefelwasserstoff zersetzte den Lack, und die filtrirte und rasch abgedampfte Flüssigkeit gab mir kleine weisse nadelförmige Krystalle, welche sich an den Wänden des Gefässes anlegten. Dieser krystallinischen Substanz gab ich den Namen *Bixin*, von *Bixa orellana.*

Eigenschaften. Das Bixin erscheint sehr schwach gelblichweiss und hat einen ziemlich unangenehmen bitteren Geschmack. Es färbt sich beim Einflusse der Luft nur sehr wenig; nach längerer Zeit erlangt es eine gelbe Färbung, ohne Beimengung von Zinnoberroth. Unter dem Wasser bewahrt es seine weisse Farbe.

Es ist flüchtig.

Es ist löslich in Wasser, viel mehr aber noch in Alkohol und Aether.

Schwefelsäure färbt es gelb und löst es auf, ohne ihm jene blaue Färbung zu ertheilen, welche der käufliche Orlean durch sie erhält. Salpetersäure färbt es merklich gelb.

Chromsäure und doppelt-chromsaures Kali wirken nur langsam darauf ein; unter dem Einflusse dieser beiden Reagentien färbt es sich orangegelb und krystallisirt auch mit dieser Färbung.

Die schöne dunkelrothe Farbe des Orlean muss der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und des Ammoniaks auf das Bixin zugeschrieben werden, welche es in eine neue Substanz, die ich *Bixeïn* nennen werde, umwandeln.

Es war mir unmöglich, das Bixeïn krystallisirt zu erhalten; es blieb stets ein dunkel-rothbraunes Pulver und färbt sich in diesem Zustande unter Einwirkung von Schwefelsäure blau. Diese Substanz besitzt die Eigenschaften der schwachen Säuren; sie verbindet sich mit den Alkalien und dem Bleioxyd. Sie besitzt übrigens die chemischen Eigenschaften des Orlean. Dieses Pigment verdient eine genauere Untersuchung, welche ich vornehmen will, sobald mir es die Zeit erlaubt.

Es ist bekannt, dass man den Orleanteig, um ihm eine lebhaftere rothe Färbung zu geben, von Zeit zu Zeit mit Urin mischt. Diess ist vielleicht die Ursache der Umwandlung des Bixins in Bixeïn. Es ist diess um so wahrscheinlicher, da das Innere der Orleanstücken gelb erscheint und die rothe Farbe sich immer nur an der Oberfläche, das heisst da, wo die Luft Zutritt hat, zeigt.

Rhamnin.

Die Beeren der verschiedenen Rhamnusarten werden in der Färberei sehr viel unter den Namen Avignonkörner, spanische Beeren, Moreabeeren, türkische und persische Gelbbeeren verwandt. Ueber ihre Farbstoffe ist uns nur das bekannt, was uns Chevreul mittheilt. Nach diesem Chemiker treten sie an Wasser unter anderen Körpern folgende ab:

1) Ein gelbfärbendes Pigment. Es ist verbunden mit einem in Aether unlöslichen, in concentrirtem Alkohol wenig löslichen und in Wasser sehr löslichen Stoffe. Es scheint flüchtig zu sein.

2) Einen durch seine grosse Bitterkeit merkwürdigen, in Wasser und Alkohol löslichen Stoff.

3) Ein rothes Pigment, welches nur in sehr geringer Menge darin vorkommt und das Bestreben hat, sich beim Einflusse der Luft zu einem braunen Stoffe zu zersetzen. Es findet sich vorzüglich im Rückstande des wässerigen Extractes der Beeren und ist unlöslich in Aether und Alkohol.

Gute persische Gelbbeeren wurden in einem Mörser gestossen und alsdann mit Aether behandelt, welcher sich olivengelb färbte. Die Flüssigkeit wurde in einem Destillationsapparate bis auf zwei Drittel eingedampft und der Rückstand mit Wasser gemengt. Dasselbe färbte sich dunkelgelb.

In geringer Menge zugesetztes Bleihydrat fällte einen gelbbraunen Lack, eine der filtrirten Flüssigkeit zugesetzte neue Dosis Hydrat gab hierauf einen schönen glänzend gelben Lack. Dieser letztere wurde durch Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit erschien ganz schwach gelb gefärbt; dieselbe lieferte mir jedoch, ungeachtet aller Versuche, deutliche Krystalle zu erhalten, nur ein krystallinisches, schwach gelblich-weisses Pulver, welches durch Waschen mit Aether und Auspressen zwischen Papier fast gänzlich entfärbt wurde. Dieser so gereinigten Substanz gab ich den Namen *Rhamnin.*

Eigenschaften. Dieses krystallinische Pulver hat viel Aehnlichkeit mit dem durch verworrene Krystallisation erhaltenen Quercitrin. Es hat einen bitteren Geschmack. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. An der Luft färbt sich seine Lösung rasch gelb.

Die Säuren färben das Rhamnin gelb, die Alkalien geben ihm sogleich eine dunkelbraune Färbung; Barytwasser und Kalkwasser haben dieselbe Wirkung.

Das Rhamnin färbt sich unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie Salpetersäure, Chromsäure, doppelt-chromsaures Kali, Schwefelsäure, Manganüberoxyd und reiner Sauerstoff, dunkelgelb und verwandelt sich in ein neues Pigment, welches ich *Rhamneïn* nennen werde.

Das Rhamneïn, welches man durch die Einwirkung der Luft auf eine Rhamninlösung erhalten kann, krystallisirt sehr schwierig und zeigt sich in Gestalt eines dunkelgelben Pulvers, welches, unter dem Mikroskope gesehen, aus lauter Krystallen gebildet erscheint. Dieser Stoff verhält sich zum Lakmus und zu den Basen wie eine wirkliche Säure. Es bildet mit dem Bleioxyd, dem

Kalk, der Thonerde etc. unter bestimmten Verhältnissen rhamneïnsaure, orangegelb gefärbte Salze.

Das Rhamneïn ist wenig beständig, wenn es frei ist. Dem Einflusse der Luft oder des reinen Sauerstoffes ausgesetzt, absorbirt es nach längerer Zeit von diesem Elemente und färbt sich roth und braun. Dieser Eigenschaft verdanken die rothen und braunen Stoffe, welche immer in den Abkochungen der persischen Gelbbeeren oder Avignonkörner vorhanden sind, ihren Ursprung.

Fustin.

Es giebt noch keine gute Analyse des Fisettholzes (*Rhus cotinus*). Man weiss nur, dass es einen gelben Farbstoff, einen rothen, einen braunen und einen zusammenziehenden Stoff enthält. Der Farbstoff scheint nach Chevreul krystallisationsfähig zu sein. Er erscheint gewöhnlich in Gestalt eines glänzenden, leicht orangegelben, in's Grünliche spielenden Firnisses.

Um das färbende Pigment des Fisettholzes im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten, fing ich damit an, mit Hülfe von ein wenig Thierleim den Gerbstoff aus der Abkochung auszuscheiden; hierauf dampfte ich die filtrirte und schwach olivengelb gefärbte Flüssigkeit fast bis zur Trockne ab und nahm den Rückstand wieder mit Aether auf. Die gefärbte Flüssigkeit wurde in einem Destillationsapparate von Neuem eingedampft, Wasser zugesetzt und mit Bleihydrat gefällt. Der gelbe Lack wurde durch Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Ich erhielt eine farblose Flüssigkeit, welche kleine gelbliche, durch Waschen mit Aether leicht vollkommen zu reinigende Krystalle absetzte. Ich gebe diesem krystallinischen Pigmente den Namen *Fustin.*

Eigenschaften. Der Geschmack des Fustins ist leicht bitter. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Lösungen färben sich, dem Einflusse der Luft ausgesetzt, an den Rändern der Gefässe sehr rasch.

Schwefelsäure löst es auf und färbt es dabei lichtgelb.

Salpetersäure färbt es schneller, besonders mit Beihülfe von gelinder Wärme.

Schwefelsaures Eisenoxyd färbt es dunkel olivengrün.

Essigsaures Bleioxyd fällt es weiss, der Niederschlag vergelbt jedoch nach und nach.

Kali, Natron, Ammoniak geben ihm augenblicklich eine schöne rothe Farbe.

Im Allgemeinen besitzt das Fustin das grösste Bestreben, Sauerstoff zu absorbiren, um in den Zustand von *Fusteïn* überzugehen. Es zeigt endlich viel Aehnlichkeit mit dem Rhamnin.

Chlorophyll oder Blattgrün.

Ungeachtet der Arbeiten von Pelletier und Caventou, von Macaire Princep, von Berzelius, von Pelletier, weiss man doch nur erst sehr wenig über den grünen Farbstoff der Blätter, welcher bei Annäherung der Winterfröste so merkwürdige Veränderungen der Färbung erleidet, besonders bei einer gewissen Zahl Pflanzen, deren Laub lebhaft roth oder schön citronengelb wird.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Farbenmodificationen, welche das Blattgrün zeigt, wie Macaire Princep behauptet hat, von einer Aufnahme von Sauerstoff herrühren. Dieser Gegenstand verlangt jedoch eine neue Untersuchung.

Ich habe bis jetzt nur sehr wenig Versuche über den grünen Stoff der Blätter gemacht. Ich werde hier nur eins meiner Resultate berichten, welches, da es sich auf den Einfluss des Sauerstoffes auf die Farbstoffe bezieht, zur Bekräftigung des Vorhergesagten dienen mag.

Grüne Blätter wurden in einem Porcellanmörser zerstossen. Die hierdurch erhaltene grüne Flüssigkeit wurde nach dem Filtriren mit ein wenig Bleihydrat behandelt, welches den grünen Stoff gänzlich fällte und die Flüssigkeit entfärbte. Der Lack wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit war farblos. Ich brachte sie mit ein wenig Sauerstoffgas unter eine Quecksilberglocke. Nach einigen Tagen war ein Theil des Gases absorbirt, die Flüssigkeit hatte sich grün gefärbt und Flocken von noch dunklerem Grün abgesetzt. Die Absorption hatte besonders unter dem Einflusse des Sonnenlichtes stattgehabt.

Ich erhielt dadurch, dass ich die von der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes herrührende gelbliche Flüssigkeit bis zur Trockne eindampfte, einen mit dem Xanthophyll von Berzelius viel Aehnlichkeit habenden Körper.

Ich nehme mir vor, auf diesen Gegenstand, welcher eine gründliche Untersuchung verdient, zurückzukommen.

Schluss.

Aus dem Vorhergehenden glaube ich nachstehende Folgesätze ableiten zu können:

1) Die Farbstoffe sind in den jungen Pflanzen und im Innern des organischen Gewebes, welches nicht dem Einflusse der Luft ausgesetzt ist, farblos.

2) Der Sauerstoff ist es, welcher, indem er sich mit diesen Stoffen verbindet, ihre Färbung hervorbringt.

3) Die verschiedenen Farbstoffe, welche man aus den Geweben einer und derselben Pflanze gewinnt, stammen alle von einem einzigen, ursprünglich farblosen Stoffe her, welcher, indem er mehr oder weniger Sauerstoff absorbirte, diese verschiedenen Modificationen herbeiführte, welche man durch besondere Namen unterschieden hat.

4) Man kann die Farbstoffe der Pflanzen wieder farblos machen, wenn man sie mit Körpern zusammen bringt, welche ihnen den Sauerstoff wieder entziehen, und man kann ihnen ihre Farbe wieder geben, wenn man sie der Einwirkung sauerstoffhaltiger Körper aussetzt.

5) Gewisse Pigmente verlangen jedoch zur Entwickelung ihrer Farbe die gleichzeitige Einwirkung der Luft oder des Sauerstoffes und der Basen. Im Allgemeinen verursachen besonders die starken Basen, Kali, Natron, Ammoniak, in Gegenwart der Luft die Färbung.

6) Die Analyse zeigt, dass die farblosen Stoffe weniger sauerstoffhaltig sind als dieselben gefärbten Stoffe.

7) Die Farbstoffe besitzen, gleichviel ob farblos oder gefärbt, offenbar saure Eigenschaften, besonders aber in letzterem Falle. Sie röthen Lakmus mehr oder weniger und neutralisiren die Basen.

8) Die Lacke sind wirkliche Salze in bestimmten Proportionen.

9) Diese salzigen Zusammensetzungen vereinigen sich nur dann fest mit den Stoffen, wenn sie auf dem Faden des Gewebes selbst hervorgebracht wurden; wo nicht, so ist der Stoff einfach

mit der Farbe belegt oder überzogen, und eine einfache Wäsche nimmt sie davon weg.

10) Die Sättigungscapacität der sauren Farbstoffe vermehrt sich mit der Menge Sauerstoff, welche sie enthalten; sie wächst mit der Zahl der Sauerstoffatome.

11) Die Chromsäure und das doppelt-chromsaure Kali reagiren auf die Farbstoffe durch ihren Sauerstoff. Das Chromoxyd, welches sich in diesem Falle bildet, verbindet sich mit dem veränderten oder oxydirten Farbstoff und bildet einen Lack, welcher mit dem Gewebe vereinigt bleibt.

12) Die Schwefelwasserstoffsäure entfärbt die Farbstoffe, indem sie dieselben desoxydirt und sie so auf ihren ursprünglichen Zustand zurückführt, weil dabei immer Absatz von Schwefel und Wasserbildung stattfindet.

XXI.

Ueber die Vereinigung der Baumwolle mit den Farbstoffen.

Von

Walter Crum, *Esq.*

(*The Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag. and Journ. of Scienc. Third Series. April* 1844.)

Die Kraft poröser Körper, unabhängig von chemischer Verwandtschaft, Verbindungen und Zersetzungen hervorzubringen, hat in den letzten Jahren besonderes Aufsehen erregt.

Wenn wir, sagt Prof. Mitscherlich, ein Stück Buchsbaumholz durch das Mikroskop untersuchen, so finden wir es aus Zellen zusammengesetzt, welche einen Durchmesser von ungefähr $\frac{1}{2400}$ Zoll haben. Durch's Erhitzen bis zum Rothglühen erleidet die Form dieser Zellen keine Veränderung, denn die Theilchen, aus welchen es zusammengesetzt ist, haben kein Bestreben, in's Schmelzen zu kommen und so in einander zu laufen. Kocht man einen Cubikzoll Buchsbaumholzkohle einige Zeit in Wasser, so absorbirt derselbe fünf Achtel seines Volumens von dieser Flüssigkeit; aus diesem und anderen Resultaten berechnete man die Oberfläche seiner Poren zu 73 Quadratfuss.

Saussure beobachtete, dass ein Cubikzoll Buchsbaumholzkohle 35 Cubikzoll Kohlensäure absorbirt; da aber der feste Theil der Kohle drei Achtel der ganzen Masse ausmachte, so mussten diese 35 Cubikzoll Gas bei dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre zu fünf Achtel eines Zolles, oder 56 Cubikzoll zu einem Zoll verdichtet worden sein. Kohlensäure wird aber unter einem Drucke von 36,7 Atmosphären flüssig, und daher muss bei einer Condensationskraft von 56 Atmosphären, welche die Kohle in Saussure's Experiment ausübte, wenigstens ein Drittel des Gases innerhalb der Poren eine flüssige Gestalt angenommen haben.

Jeder andere poröse Körper hat dieselbe Eigenschaft wie die Holzkohle.

Rohe Seide, Leinwand, Zwirn, das trockene Holz des Haselnuss- und Maulbeerbaumes nehmen, obgleich sie nur eine geringe Menge Kohlensäure condensiren, zwischen 70 und 100mal ihr Volumen an Ammoniak auf; sächsischer Hydrophanquarz, welcher aus fast reiner Kieselerde besteht, absorbirt 64mal sein Volumen.

Die Gase verbinden sich nicht mit dem festen Körper, welcher sie absorbirt, denn die Luftpumpe allein reicht hin, ihre Vereinigung aufzuheben.

Die Art und Weise, in welcher die Gase von der Oberfläche fester Körper angezogen werden, ist derjenigen sehr ähnlich, welche feste Körper auf in Wasser gelöste Substanzen ausüben. Die Knochenkohle ist seit langer Zeit zur Entfernung des Farbstoffes aus der braunen Weinsäurelösung, aus dem Sirup beim Raffiniren des Zuckers und aus einer Menge anderer, organische Substanzen enthaltender Flüssigkeiten angewandt worden, und es ist erwiesen, dass der so angezogene Farbstoff auf der Oberfläche der Kohle haften bleibt, ohne irgend eine Veränderung derselben zu bewirken. Der Kohlenstoff ist in dieser thierischen Kohle mit dem Zehnfachen seines Gewichtes phosphorsaurem Kalk verbunden, und bei Entfernung desselben durch Waschen mit einer Säure erhält die zurückbleibende Kohle fast das doppelte Entfärbungsvermögen eines gleichen Gewichtes Beinschwarz.

Bussy, welcher die Wirkung dieser Kohlen zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung machte, theilt uns mit, dass, wenn Beinschwarz nach Ausziehung der erdigen Theile der Knochen durch eine Säure mit Kali calcinirt und das Kali nachher

wieder ausgewaschen wird, oder wenn man Blut mit kohlensaurem Kali calcinirt und auswäscht, die zurückbleibende Kohle das Vermögen besitzt, zwanzigmal so viel Sirup zu entfärben, als die gewöhnliche Knochenkohle vermocht haben würde. Thierkohle entfernt daher Kalk aus dem Kalkwasser, Jod aus der Jodkaliumlösung und Metalloxyde aus ihren Lösungen in Ammoniak und kaustischem Kali.

Eine ausführliche Untersuchung dieser merkwürdigen Thatsachen ist daher nothwendig. Mitscherlich nennt die Kraft, welche sie hervorruft, eine Contactwirkung oder Oberflächenattraction, und er berechnet, wie wir gesehen haben, den Umfang der Oberfläche im Verhältniss zu der Masse, wie die Grösse der Kraft, welche sie äussert.

Auf der anderen Seite theilt Saussure in seiner werthvollen Abhandlung über Gasabsorption mit, dass Buchsbaumholzkohle in Stücken zweimal so viel atmosphärische Luft absorbirt, als wenn sie gepulvert ist. Nun vermindert man doch jedenfalls durch Pulverisation nicht die Ausdehnung der Oberfläche. Saussure erklärt es auf andere Weise, und seine Erklärung scheint mit vielen der Thatsachen im Zusammenhange zu stehen. Die Gascondensation in fester Kohle geht, meint er, in den engen Zellen, aus welchen sie besteht, vor sich und ist dem Aufsteigen von Flüssigkeiten in Capillarröhren analog. In beiden Fällen, sagt er, scheint die Kraft im umgekehrten Verhältnisse zu der Grösse des innern Durchmessers der Poren oder Röhren der absorbirenden Körper zu stehen. Pulverisiren wir nun einen Körper, welcher solche Zellen enthält, so erweitern, öffnen und zerstören wir dieselben. Fichtenholzkohle, deren Zellen weit sind, absorbirt das $4\frac{1}{2}$fache ihres Volumens gewöhnliche Luft, während Buchsbaumholzkohle mit kleineren Poren das $7\frac{1}{2}$fache desselben aufnimmt. Bei Korkkohle, welche ein specifisches Gewicht von nur 0,1 besitzt, kann man die absorbirte Quantität nicht wahrnehmen. — Viele Färbeoperationen scheinen mir von diesem Einflusse der Oberfläche, oder der durch Saussure beschriebenen Capillarwirkung, abzuhängen.

Die mikroskopische Untersuchung der Baumwollfasern durch Thomson v. Clitheroe und Bauer zeigt, dass sie aus transparenten glasartigen Röhren bestehen, welche, wenn sie noch unreif sind, cylindrisch, im Zustande der Reife jedoch in der Mitte

von einem Ende zum andern zusammengefallen erscheinen, was jeder Seite der flachen Faser das Ansehen einer besonderen Röhre giebt.

Bei vielen Färbe- und Kattundruck-Operationen wird die Mineralbase der Farbe, in einer flüchtigen Säure aufgelöst, angewandt. Diese Lösung lässt man auf dem Zeuge trocknen und in kurzer Zeit wird das Salz eben so zersetzt, wie es unter ähnlichen Umständen ohne Vermittelung der Baumwolle stattfinden würde. Während der Zersetzung dieses Salzes entweicht seine Säure und das Metalloxyd haftet so fest auf der Faser, dass es selbst starkem Waschen mit Wasser widersteht. Auf diese Art wirkt essigsaure Thonerde und fast eben so essigsaures Eisenoxyd. Von Seiten der Baumwolle kann die Einwirkung hier nur mechanisch sein, und das Festhalten wird, wie ich zu beweisen versuchen werde, auf das Innere der Röhren beschränkt, aus welchen die Wollfasern bestehen. Das Metalloxyd durchdringt diese Röhren in gelöstem Zustande und wird nur dadurch abgehalten, durch das zarte Filter, in welchem es dann eingeschlossen ist, zurückzutreten, dass sein Salz daselbst zersetzt, das Metalloxyd gefällt und zu einem unlöslichen Pulver verwandelt wird.

Wenn ein Stück Kattun, welches in dieser Beziehung aus inwendig mit einem Metalloxyd ausgefüllten Beuteln besteht, nachher mit Krapp oder Campecheholz gefärbt und dadurch roth oder schwarz wird, so beruht die Wirkung blos auf der chemischen Anziehungskraft zwischen dem Mineralkörper im Stoffe und der organischen Substanz im Farbegefäss, welche zusammen die daraus hervorgehende rothe oder schwarze Zusammensetzung bilden, und es kommt hier in Bezug auf eine chemische Eigenschaft des wesentlichen, vorher mit der Baumwolle verbundenen Mineralkörpers keine besondere Eigenthümlichkeit in Betracht. Der Process des Reinigens des Kattuns in kochenden Flüssigkeiten und im Waschrade, welchem der mit den verschiedenen Beizmitteln gedruckte Kattun vor der Krappfärbung unterworfen wird, hat den Zweck, diejenigen Theilchen des Metalloxyds wegzunehmen, welche ausserhalb auf oder zwischen den Fasern hängen geblieben sind und daselbst durch den zur Verdickung der Lösung angewandten Schleim mehr oder weniger festhaften.

Die Erörterung, welche ich jetzt gemacht habe, ist in gewisser Hinsicht die alte mechanische Färbetheorie, welche schon von

Macquer, Hellot und Le Pileur d'Apligny vor Bergman's Zeiten aufgestellt wurde. D'Apligny, obgleich unbekannt mit dem mikroskopischen Ansehen der Baumwolle, schloss dennoch, dass die Fasern der Baumwolle inwendig hohl sein müssten, da keine im Wachsthume begriffene vegetabilische Substanz eine Flüssigkeit aufnehmen kann, ohne geeignete Gefässe zur Circulation derselben zu besitzen. In Bezug auf Wolle behauptet er, dass die Seitenwände der Röhren ihrer ganzen Länge nach siebartig sein und eine grosse Menge Seitenporen haben müssten. Wir können daraus schliessen, dass er glaubte, das Färben bestehe erstens im Wegnehmen einer in den Poren der Wolle enthaltenen Marksubstanz und nachher im Absetzen von Theilen einer fremden färbenden Substanz in dieselben. Bergman setzte jedoch in seiner Abhandlung über den Indigo, im J. 1776, Alles diess bei Seite und schrieb der Baumwolle eine wählende Attractionskraft zu, wodurch alle beim Färben vorkommenden Erscheinungen auf rein chemische Grundsätze zurückgeführt wurden. Macquer nahm ebenfalls bald die chemische Theorie an und sie wurde besonders von Berthollet weiter ausgebildet. Berthollet folgten, so viel mir bekannt ist, Alle nach, welche seit jener Zeit über diesen Gegenstand geschrieben haben, es wurde jedoch keineswegs jemals ein Beweis geliefert; und wenn man betrachtet, dass chemische Anziehungskraft nothwendig Verbindung, Atom gegen Atom, und folglich Zerstörung der ganzen vegetabilischen Structur in sich fasst, dass ferner Baumwolle und Wolle gefärbt werden können, ohne dass ihre Fasern verletzt werden, und dass diese Faser unversehrt bleibt, wenn durch chemische Mittel ihre Farbe wieder hinweggenommen worden ist, so werden wir finden, dass die Vereinigung der Baumwolle mit ihrem Farbstoffe anders als durch chemische Verwandtschaft erklärt werden muss. Wie wir später sehen werden, wird in besonderen Fällen sonder Zweifel Attractionskraft ausgeübt; dieses ist aber eine mit der Structur zusammenhängende Anziehungskraft, und sie ist daher mehr mechanischer als chemischer Art.

Betrachtet man eine Baumwollfaser, welche entweder mit Indigo, mit Eisenoxyd, chromsaurem Bleioxyd oder dem gewöhnlichen Krapproth gefärbt ist, unter einem kräftigen Mikroskope, so scheint die Farbe so gleichförmig über die ganze Faser verbreitet zu sein, dass man nicht unterscheiden kann, ob die Wan-

dungen der Röhre durch und durch gefärbt sind, oder ob der Farbstoff nur ihre innere Oberfläche bedeckt. Das Mikroskop zeigt jedoch, dass die Zusammendrückung, welche bei roher und gebleichter Baumwolle sehr bedeutend ist, sich bei gefärbter vermindert hat.

Die grössere Zahl der Türkischroth-Proben, welche ich untersucht habe, zeigt dieselbe Gleichförmigkeit der Farbe, in einigen von ihnen erscheinen jedoch kleine längliche Kugeln der ganzen Länge der innern Seite der Röhre nach, von der schönen blassrothen Schattirung jener Farbe, während die Röhre selbst farblos ist. Diese rundlichen Klumpen kommen in starkem, im Stück gefärbten Tuche vor, und die Beobachtung wurde durch verschiedene meiner Freunde bestätigt, welche in mikroskopischen Untersuchungen geübt sind. Ich werde jedoch diese Beobachtungen mit einem vollkommeneren Instrumente, welches ich bald zu erhalten hoffe, wiederholen.

Ueberdiess haben wir auch noch die grosse Aehnlichkeit des Vorkommens des Farbstoffes in den Pflanzen zur Unterstützung dieser Ansicht der Sache. „Das Zellgewebe,“ sagt Dr. Lindley in seiner Einleitung zur Botanik, „besteht gewöhnlich aus kleinen Blasen von verschiedenen Gestalten, welche in Massen zusammenhängen. Es ist durchsichtig und in den meisten Fällen farblos; erscheint es anders, so wird seine Farbe durch darin enthaltenen Stoff verursacht.“ — — „Die Bläschen des Zellgewebes sind, so weit wir es sehen können, ohne alle Oeffnungen, obgleich es gewiss ist, dass sie, da dieselben das Vermögen besitzen, schnell Flüssigkeiten zu filtriren, voller unsichtbarer Poren sein müssen.“ — — „Die prächtigen Farben vegetabilischer Gegenstände, das Weiss, Blau, Gelb, Scharlachroth und andere Farben der Blumenkrone, und das Grün der Rinde und Blätter ist nicht einer Verschiedenheit in der Färbung der Zellen, sondern dem verschiedenartigen Farbstoffe, welchen sie enthalten, zuzuschreiben. An dem Stengel der Gartenbalsamine bemerkt man häufig eine einzelne rothe Zelle, umgeben von anderen, welche farblos sind. Untersucht man das rothe Bläschen, so findet man es mit einem Farbstoffe erfüllt, von welchem die anderen entblösst sind. Das glänzende atlasartige Ansehen vieler reichgefärbter Blumen beruht auf der Farblosigkeit des Gewe-

bes. So wird man in *Thysanotus fascicularis*, deren Blumen prächtig dunkelviolett sind und einen auffallend atlasartigen Glanz besitzen, diese Erscheinung darin begründet finden, dass jede einzelne Zelle einen Tropfen einer gefärbten Flüssigkeit enthält, welcher durch die weisse glänzende Haut des Gewebes schimmert und so den leuchtenden Glanz hervorbringt, welcher bemerkt wurde.“ „Die Baumwolle ist selbst ein Zellgewebe, und die Holzsubstanz, aus welcher alle Formen dieser Gefässe bestehen, hat dieselbe chemische Zusammensetzung.

Ich spielte auf eine andere Art Färbeprocess an, bei welchem die Einwirkung der chemischen Verwandtschaft ähnlicher ist. Ich meine den Process, wo reine Baumwolle durch blosses Eintauchen in verschiedene Flüssigkeiten mannigfaltige Substanzen ihrer Lösung entzieht. Die Indigo-Küpe ist eine durchsichtige Lösung von desoxydirtem, mit Kalk verbundenem Indigo, hat eine bräunlich-gelbe Farbe und enthält selten mehr als $\frac{1}{500}$ ihres Gewichtes an Farbstoff. Durch blosses Eintauchen der Baumwolle in diese Flüssigkeit hängt sich der Indigo mit gelber Färbung an diese an, und es steht innerhalb gewisser Grenzen die aufgenommene Menge im Verhältniss mit der Dauer des Eintauchens; zum Blaumachen der Baumwolle hat man dann weiter nichts nöthig, als sie der Luft auszusetzen. Hier übt eine inactive schwammige Substanz eine Kraft aus, welche die chemische Verwandtschaft übertrifft, obgleich die Mischung, welche durch die Baumwolle und den Indigo gebildet wird, durchaus keine Eigenschaften einer chemischen Zusammensetzung besitzt. Ich vermag in dieser Einwirkung nur dieselbe Kraft wiederzuerkennen, welche die Thierkohle befähigt, ähnliche Flüssigkeiten zu entfärben. Kohle entzieht also, wie wir gesehen haben, Metalloxyde ihren alkalischen Lösungen. Baumwolle besitzt dasselbe Vermögen, und es wird allgemein beim Färben mit gelbem und rothem chromsauren Bleioxyd benutzt. Setzt man zur Lösung von Bleizucker in einer beträchtlichen Menge Wasser im Uebermaasse Kalk zu und löst das gefällte Blei wieder in Kalkwasser, so erhält man eine schwache Lösung von bleisaurem Kalk. Taucht man nun ein Stück Kattun in diese Lösung, so nimmt es das Blei auf und verwandelt dasselbe, wenn es gewaschen und dann in eine Chromsolution getaucht wird, in chromsaures Bleioxyd.

ieselbe Kraft befähigt die Baumwolle, basische Eisen- und
ılze durch Eintauchen in gewisse Lösungen dieser Metalle
augen; denen, welche mit der Färbekunst vertraut sind,
n noch viele andere Beispiele von dem, was Berzelius
tische Kraft nennt, bei Zersetzung schwacher Verbindungen
mmen.

s schien mir interessant, den Betrag der durch Baumwolle
otenen Oberfläche mit den kleineren Abtheilungen der
zu vergleichen. Durch die Güte des Professors Balfour,
er mit grosser Sorgfalt die Fasern der verschiedenen Baum-
rten gemessen hat, bin ich in Stand gesetzt, folgende Be-
ng zu liefern. Die Faser der New-Orleans-Baumwolle
im Durchmesser meistens zwischen $\frac{1}{1500}$ bis $\frac{1}{2000}$ Zoll.
ähr vierzig solcher Fasern oder Röhren bilden zusammen
Faden von 38er Garn (acht und dreissig Strähne auf das
). Gewöhnliches Druckzeug enthält in gebleichtem Zu-
auf einen Quadratzoll, welcher ziemlich ein Gran wiegt,
uss Faser oder 10,6 Quadratzoll äusserer Oberfläche der
Man kann leicht das 210fache von diesem Zeuge zu der
eines Zolles zusammenpressen. Es hat dann ein specifi-
Gewicht von 0,8. Ein Quadratzoll hat 94163 Fuss Röhre
6,8 Fuss äusserer Oberfläche; oder wenn man die innere
äche einschliesst, so befinden sich in einem Cubikzoll zu-
engepressten Kattuns mehr als 30 Quadratfuss Faserober-

ie Buchsbaumholzkohle besitzt, wie wir gesehen haben,
ıadratfuss Oberfläche auf den Zoll, mit einem specifischen
hte von 0,6.

XXII.
Ueber wachsartige Stoffe in den Pflanzen.

Von

Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. II. Deel*, S. 157.)

In den *Bidragen tot de Natuurkundige Wetenschapp* *Deel VII. St. I. S.* 82 und in dem *Natuur- en Scheikundig A* *chief*, *Deel II. S.* 1 sind über das Chlorophyllum, über die g und rothe Färbung der Blätter im Herbste und über den F stoff der gefärbten Fruchthaut einige Untersuchungen mitgeth

Unter andern folgt aus denselben, dass in allen genann gefärbten Substanzen eine Art von Wachs eingemengt enthal ist; dass das Blattgrün dasselbe stets in einer ansehnlichen Me besitzt; dass es in den rothen, besonders in den gelben Bl tern des Herbstes gefunden wird und in der Fruchthaut der g färbten Früchte mit dem Farbstoffe vermengt ist.

Ob diese Substanz eine eigentliche Wachsart ist, oder einer andern Reihe der fetten Körper gerechnet werden m ist bis jetzt noch nicht untersucht. Es ist diess ohne Zweifel sehr wichtiger Stoff, über dessen Entstehen wir auf einen dern Ort verweisen *).

Aus den Vogelbeeren durch Aether ausgezogen und von d rothen Farbstoffe so viel als möglich befreit, scheint die wachsartige Körper viele Aehnlichkeit zu haben mit einem glei falls wachsartigen Körper, welchen man bei der Bereitung Phloridzins erhält, indem man den Bast der Wurzeln des Apf baumes mit Alkohol auszieht und die Flüssigkeit verdampft. I zurückbleibende wässerige Flüssigkeit zeigt eine Schicht v einer fetten Substanz an der Oberfläche.

Diese beiden Körper von so verschiedenem Ursprunge si nichtsdestoweniger identisch. Ich gebe hier einen kurzen B richt darüber und werde später noch darauf zurückkommen.

I. Der wachsartige Körper aus der Rinde der Apfelbaumw zel gab bei der Analyse:

---

*) *Physiologische Scheikunde*, 4. *Stuk*, *Art. Chlorophyllum.*

		I.	II.
C	=	69,17	69,16
H	=	8,91	8,85
O	=	21,92	21,99.

Der wachsartige Stoff aus den Vogelbeeren:

		I.	II.
C	=	68,89	69,04
H	=	9,22	9,32
O	=	21,99	21,64.

e Zusammensetzung dieser wachsartigen Körper kann aus-
kt werden:

$$C_{40} = 68{,}67$$
$$H_{64} = 8{,}94$$
$$O_{10} = 22{,}39.$$

e wachsartige Substanz aus der Apfelbaumwurzel war et-
ihr gefärbt als die aus den Vogelbeeren. Beide wurden
Chlor gebleicht und aus Aether, worin sie beide sehr auf-
waren, abgeschieden. In Wasser waren sie unlöslich,
hol schwieriger als in Aether auflöslich. Der Schmelz-
on I. lag bei 83°.

m Theil ist dieser wachsartige Körper durch Alkalien ver-
, zum Theil nicht. Er ist deswegen kein einfacher che-
r Körper, sondern ein Gemenge von mehreren. Er ver-
ehr Beachtung, da er ein Product des Amylums ist*)
ıer von den Stoffen, deren Bildung Ursache ist von der
eidung des Sauerstoffes durch die Blätter und andere Pflan-
ile, in welchen Chlorophyllum sich bildet. Nehmen wir
ss das Amylum völlig in diese Wachsart verändert würde,
en wir:

	C	H	O
on 5 Aeq. Amylum — 2 Aeq. Aq.	40	64	32
hsartige Substanz	40	64	10
erstoff			22.

ieselbe wachsartige Substanz kommt ohne Zweifel überall
vo Chlorophyllum gewesen ist. Sie ist ein *allgemeiner*
es Pflanzenreichs und verdient deswegen ganz besondere

S. *Physiologische Scheikunde*, 3. u. 4. *Stuk.*

Beachtung. Aus ihm entstehen ohne Zweifel die anderen Wachssorten, die man bereits kennt: das weisse Wachs, das Palmwachs u. s. w.

Von noch grösserer Wichtigkeit ist die Kenntniss des Fettstoffes, welcher, mit dem Chlorophyllum verbunden, in den Blättern vorkommt. Es ist durch die schöne Untersuchung von Berzelius*) über das Blattgrün bekannt, dass derselbe nur in kleiner Menge vorhanden ist. Das reine Chlorophyllum, welches nach der Untersuchung von Hugo Mohl**) zugleich mit einem Fettkörper aus Amylum entsteht, färbt bei kleiner Menge eine grosse Quantität Aether, mit welchem die grünen Blätter ausgezogen wurden. Das Chlorophyllum, so wie die Fettsubstanz, sind im Stande, bei ihrer Bildung aus Amylum Sauerstoff zu geben; denn aus den grüner werdenden Pflanzentheilen (d. i. bei der Bildung von Chlorophyllum und der Fettsubstanz) wird Sauerstoff frei.

Ausserdem ist die Kenntniss der Fettsubstanzen auch noch deswegen von Wichtigkeit, da Dumas, Payen und Boussingault anzunehmen scheinen, dass eine Kuh z. B. all ihr Fett und was in die Butter übergeht, aus dem Futter ziehe, das sie zu sich nimmt.

Gras von einer Weide wurde bei der gewöhnlichen Temperatur einige Tage lang mit Aether in Berührung gelassen und der grüne wasserhaltige Aether abfiltrirt und abdestillirt, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, filtrirt und abgekühlt. Es setzte sich aus dem Alkohol eine flockige fette Substanz ab. Diese wurde auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, darauf einige Male in Alkohol aufgelöst und durch Erkalten abgeschieden, bis dieselbe rein weiss war. Durch Verdampfung des Alkohols und Schmelzung wurde sie zur Analyse brauchbar gemacht.

Auf dieselbe Weise wurden Blätter von der Syringe und von dem Weinstocke behandelt. Alle diese drei Substanzen, aus so sehr verschiedenen Pflanzen dargestellt, hatten gleiche und zwar so sehr mit denen des Wachses übereinstimmende Eigenschaften, dass an der Natur dieser Substanz nicht gezweifelt werden kann.

---

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXVII. S. 296.

**) *Annales des Sciences Nat. Bot. T. IX. p.* 150.

Die Analyse hat ergeben:

	I. Wachs aus dem Gras.	II. Aus den Syrang-Blättern.
C =	79,83	80,46
H =	13,33	13,28
O =	6,48	6,26.

Stellen wir daneben die Resultate, welche **Hess** und **van** [de]r **Vliet** erhalten haben*):

	Cerin.		*Wachs.*		*Myricin.*
C_{10} =	77,27	15	79,98	20	81,38
H_{20} =	12,62	30	13,05	40	13,28
O_1 =	10,11	1	6,97	1	5,34,

[s]o sehen wir, dass der mit dem reinen Chlorophyllum verbun[de]ne Fettkörper nichts Anderes ist als Wachs. Bei seiner Bil[du]ng aus Amylum muss also Sauerstoff frei werden:

	C	H	O
5 Aeq. Amylum + 10 Aq.	60	120	60
4 Aeq. Wachs	60	120	4
			O 56.

Es ist zu bedauern, dass die Zusammensetzung des Chloro[p]hyllums nicht bekannt ist. Obgleich ich grosse Massen von [B]lättern mit Aether ausgezogen habe, so habe ich doch nicht [g]enug für eine Analyse mir verschaffen können. Ich hoffe indes[se]n bald darauf zurück zu kommen.

Aus dieser Untersuchung kann man vielleicht den Schluss [z]iehen, dass in allen grünen Blättern Wachs vorhanden ist, und [d]ass bei der Entstehung desselben aus dem Amylum ein Theil des [S]auerstoffes frei wird, welchen die grünen Pflanzentheile aus[s]tossen.

Ferner, dass die Kühe u. s. w. ihr Fett nicht unmittelbar aus [d]em Grase entnehmen können, da Wachs in dem thierischen [K]örper nicht in Margarin, Elaïn und Stearin übergehen kann*), wenn auch eine solche Veränderung nach **Lewy****) mit Hülfe eines Gemenges von Kali und Kalk bei einer hohen Temperatur

---

*) **Poggendorff's** Annalen, Bd. XLIII. S. 385 und *Bulletin de Neerlande* 1838. *S.* 134.

**) S. a. *Physiolog. Scheikunde, III. Stuk, vetten.*

***) Dies. Journ. No. 17. 1843. S. 13.

möglich ist. Lewy hat nämlich auf diese Weise Wachs in Stearinsäure unter Entwickelung von Wasserstoff übergehen sehen.

	C	H	O
Stearinsäure	19	38	2
Wachs	19	38	1.

Wenn das, was Gerhardt Stearinsäure nennt, diese wirklich ist, so ist die angenommene Formel die den Resultaten der Analysen von Redtenbacher entsprechende, welche $C_{68}\ H_{136}\ O_5$ gegeben hat, wovon $\frac{2}{5}$ ist $C_{27,2}\ H_{54,4}\ O_2$ und also sehr verschieden von $C_{19}\ H_{38}\ O_2$. In keinem Falle jedoch kann eine solche Veränderung von Wachs in Stearinsäure in dem Innern des thierischen Körpers statthaben. Dass aber in den Pflanzen die Wachsbildung, die Bildung von andern Fetten aus Amylum vor sich geht, ist sehr wahrscheinlich.

XXIII.
Ueber den Pflanzenleim.

Von

Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. II. Deel*, S. 154.)

In dem Laboratorium von Liebig sind von Jones (Ann. der Ch. und Pharm. Bd. XL. S. 65) Analysen über den Pflanzenleim ausgeführt worden. Für den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt hat er gefunden:

$$C = 55{,}22$$
$$H = 7{,}42$$
$$N = 15{,}98$$
$$O = 21{,}38.$$

Es war von Wichtigkeit, diesen Stoff näher zu untersuchen. So lange man den Gehalt an Schwefel und Phosphor nicht kennt, der in demselben vorkommen kann, kann man den Pflanzenleim nicht mit Eiweiss, Fibrin, Caseïn u. s. w. vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurde Weizenmehl unter Wasser ausgeknetet und das Gluten Beccaria's mit Alkohol ausgezogen.

beim Erkalten setzten sich aus dem klaren, heiss filtrirten Alkohol weisse Flocken ab. Diese wurden auf's Neue in Alkohol aufgelöst, durch Erkalten zum zweiten Male abgeschieden, gesammelt, mit Aether einige Male ausgezogen und getrocknet. Die Zusammensetzung dieses Pflanzenleims wurde, wie folgt, gefunden:

0,322, bei 130° getrocknet, gaben 0,0005, also eine sehr unbedeutende Menge Asche.

I. 0,586 gaben 1,164 CO_2 u. 0,375 Aq.
II. 0,619 - 1,222 - - 0,392 -

0,553 gaben:

116 CbC. bei 20,6° u. 767,5 Mm. vor dem Versuche,
190 CbC. bei 20° u. 765,7 Mm. nach dem Versuche.

I. 0,531, mit Salpetersäure zersetzt, gaben nach Hinzufügung von Chlorbaryum 0,022 schwefelsauren Baryt = 0,57 Proc. S.

1,081, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,042 schwefelsauren Baryt = 0,054 Proc. S.

Die Baryterde wurde aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure entfernt, und 0,323 Eisendraht, in Salpetersäure aufgelöst, hinzugefügt*) und mittelst Ammoniak gefällt. Die gefundene Menge des Eisenoxyds betrug 0,458. Nun geben 0,323 Eisen an Eisenoxyd 0,460; es scheint also kein Phosphor im Pflanzenleime vorhanden zu sein.

II. 1,131, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,045 schwefelsaure Baryterde oder 0,53 Proc. S. Nachdem die Baryterde mit Schwefelsäure aus der Flüssigkeit entfernt worden war, wurde eine Auflösung von 0,333 Eisen zugesetzt. Ammoniak fällte 0,478 Eisenoxyd, während 0,333 Eisen 0,474 Oxyd erfordern.

0,582, in Salpetersäure aufgelöst, gaben 0,026 schwefelsaure Baryterde oder 0,62 Proc. S.

Die Zusammensetzung des Pflanzenleims aus Weizen ist also:

---

*) 0,310 dieses Eisendrahts gaben, durch Ammoniak aus der salpetersauren Auflösung präcipitirt, 0,441 Fe_2O_3; also 142,3 Eisenoxyd auf 100 Th. Eisen.

	I.	II.	At.	Ber.
C =	54,93	54,75	400	54,89
H =	7,11	6,99	620	6,94
N =	15,71	15,71	100	15,90
O =	21,68	21,93	120	21,55
S =	0,57	0,62	2	0,72.

Wenn man diese Zusammensetzung vergleicht mit der des Fibrins, des Albumins aus Serum und aus Eiern, und mit der des Caseïns, so sieht man, dass der Pflanzenleim eine Verbindung des Proteïns mit Schwefel ist, mit eben so viel Schwefel als in dem Albumin des Blutes vorhanden ist, aber frei von Phosphor, und dass in der Abwesenheit des Phosphors der Unterschied zwischen diesen zwei Körpern zu suchen ist.

Wir haben also*):

1. Krystallin	15 Proteïn + S
2. Caseïn	10 Proteïn + S
3. Pflanzenleim	10 Proteïn + S_2
4. Fibrin	10 Proteïn + S Ph_2
5. Albumin aus Hühnereiern	10 Proteïn + S Ph_2
6. Albumin aus Serum	10 Proteïn + S_2Ph_2.

Der Pflanzenleim nähert sich also dem Caseïn, aber ist deswegen doch kein Caseïn. Eben so wie das Krystallin und das Caseïn aus der Milch enthält er keinen Phosphor. Aber während das erstere auf 15 Aeq., das zweite auf 10 Aeq. nur 1 Aeq. Schwefel enthält, sind im Pflanzenleim 2 Aeq. Schwefel mit 10 Aeq. Proteïn verbunden. Mit dem Caseïn kann deswegen der Pflanzenleim nicht verwechselt werden.

Dadurch ist also auch die Veränderung klar, welche der Pflanzenleim erleidet, wenn nach dem Genuss von Brod aus demselben das Fibrin oder Albumin des Blutes gebildet werden soll.

---

*) *Bulletin* 1838. *S.* 108 und 1839. *S.* 10 u. 195.

XXIV.

Ueber die Pektinsäure.

Von

P. F. H. Fromberg.

(*Scheikund. Onderzoek. II. Deel. S.* 31.)

Die verschiedenen Ansichten, welche über die Zusammensetzung dieser in dem Pflanzenreiche so sehr verbreiteten Substanz herrschen, veranlassten den Hrn. Prof. Mulder, mich zu einer, wenigstens theilweisen, Wiederholung der früher ausgeführten Untersuchungen aufzufordern.

Ich wählte für die Bereitung dieses Körpers die gewöhnlichen runden Rüben, da er aus diesen am bequemsten darzustellen ist. Dieselben wurden geschält, gut gewaschen, geraspelt und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis dieses klar ablief und das Zurückbleibende Geruch und Geschmack verloren hatte. Dieses wurde dann mit einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, bis eine schwache alkalische Reaction andeutete, dass alle Pektinsäure durch das Natron aufgenommen worden sei. Jetzt wurde die letztere durch reine Chlorwasserstoffsäure gefällt, der sehr voluminöse, geléeartige Niederschlag zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,435 Gr., bei 140° getrocknet, hinterliessen nach dem Verbrennen 0,030 Asche = 7 Proc.

0,340 und 0,315 der reinen Substanz, nach Abzug der Asche, gaben:

	I.	II.
Kohlenstoff	44,56	44,59
Wasserstoff	5,28	5,07
Sauerstoff	50,16	50,34
	100,00	100,00.

Die in der verbrannten Pektinsäure gefundene Asche scheint grossentheils kaustischer Kalk zu sein, da sie mit Schwefelsäure ohne Aufbrausen schwefelsauren Kalk giebt. Die gefundene Menge Säure, welche von der Asche aufgenommen wurde, betrug für die Analysen I. und II. 0,012 und 0,011 Schwefelsäure;

diess giebt 0,0085 und 0,0078 kaustischen Kalk, also 0,0066 u
0,0061 Kohlensäure sind in der Verbrennungsröhre durch d
Kalk zurückgehalten worden. Der Kohlenstoffgehalt muss a
vergrössert werden und das Resultat der Analysen ist dann:

	I.	II.
Kohlenstoff	45,14	45,12
Wasserstoff	5,28	5,07
Sauerstoff	49,58	49,81.

Aus einer andern Quantität Rüben wurde nach der oben
getheilten Methode Pektinsäure bereitet und daraus durch d
pelte Zersetzung mittelst neutralen essigsauren Bleies ein Blei
bereitet.

0,255 Gr., bei 140° getrocknet, hinterliessen nach dem V
brennen 0,125, wovon 0,093 Bleioxyd und 0,032 Blei waren, a
= 0,127 Bleioxyd.

0,731 Gr., worin 0,367 organ. Substanz, und 0,692 Gr., wo
0,347 organ. Substanz, gaben beim Verbrennen folgende
sultate:

			I.	II.
		Kohlenstoff	45,46	45,98
Pektinsäure	50,19	Wasserstoff	5,26	5,46
Bleioxyd	49,81	Sauerstoff	49,28	48,56
			100,00	100,00.

In 50,19 Pektinsäure ist nach der Berechnung Sauers
enthalten:

$$\left.\begin{array}{r} 25,190 \\ \text{In 49,81 Bleioxyd ist } 3,570 \end{array}\right\} = \frac{7}{1}.$$

Das anomale Verhältniss beweist die veränderliche Sät
gungscapacität der Pektinsäure, welche schon früher beobach
worden ist.

Eine durch eine andere Bereitung erhaltene Menge Pekti
säure wurde durch doppelte Zersetzung mit Kupferoxyd verbu
den und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,331 Gr. der Verbindung, bei 140° getrocknet, liess
nach dem Verbrennen einen Rückstand von 0,053 Kupferoxyd
16 Proc.

0,670 Gr. und 0,526 Gr., worin 0,563 und 0,440 org
Substanz, gaben bei der Analyse:

	I.	II.	
Kohlenstoff	45,23	45,18	
Wasserstoff	4,81	4,87	83,99 Pektinsäure,
Sauerstoff	49,96	49,95	16,01 Kupferoxyd
	100,00	100,00	100,00.

In 83,99 Pektinsäure sind, auf dieselbe Weise berechnet:

41,58 Oxyg. } = 13/1.
In 16,01 Kupferoxyd 3,23 - }

Ein neuer Beweis von der ungleichen Sättigungscapacität, welche durch den anhaltenden Einfluss von Wasser und von Alkalien auf die Pektinsäure zuzunehmen scheint.

Die Zusammensetzung der Pektinsäure ist also wirklich:

At.	Berechnet.
12	45,48
16	4,95
10	49,57
	100,00.

Hieraus ergiebt sich nun, dass die von Frémy und auch von Regnault gefundene Kohlenstoffmenge zu gering ist, und dass die aus ihren Analysen abgeleitete Formel $C_{24} H_{34} O_{22}$ als unrichtig zu betrachten ist.

Was Frémy gezeigt hat hinsichtlich der Veränderungen, welche die Pektinsäure durch Kochen mit Wasser und auch durch den Einfluss von Alkalien und Säuren erleidet, habe ich im Allgemeinen bestätigt gefunden.' Ein zu lange anhaltendes Kochen mit der schwachen alkalischen Auflösung hat zur Folge, dass durch Chlorwasserstoffsäure aus derselben kein Niederschlag bewirkt werden kann; es ist Meta-Pektinsäure gebildet worden, welche in Wasser auflöslich ist.

Diese Veränderlichkeit bei einem Körper, der wahrscheinlich in dem Pflanzenreiche zu einer eben so grossen Wirksamkeit bestimmt ist als das Amylum, war übrigens a priori wohl zu erwarten. Den Substanzen, von welchen das organische Leben seinen Hauptanfang nimmt, war eine solche Stellung ihrer Molecüle nothwendig, dass sowohl leicht eine wechselseitige Umsetzung derselben als auch eine Abscheidung von bestimmten Bestandtheilen möglich ist.

Ueber die von Frémy benannte Meta-Pektinsäure, so über die fernern Veränderungen, welche die Pektinsäure u verschiedenen Umständen erleiden kann, wurden bereits U suchungen angestellt, deren Resultate in der folgenden handlung mitgetheilt werden sollen.

XXV.
Ueber die Meta-Pektinsäure.

Von

P. F. H. Fromberg.

(*Scheikund. Onderzoek. II. Deel.* 3. *Stuk. S.* 215. 1844.)

Auf die früher angeführte Art (s. vor. Abhandl.) wurde bestimmte Menge von Pektin bereitet, ausgewaschen, gesam und getrocknet. Der Ueberschuss der Rüben wurde auf's I mit einem Uebermaass von kohlensaurem Natron eine h Stunde lang gekocht. Die durchgeseihte, bräunliche Flü keit wurde durch den Zusatz von Essigsäure durchaus nicht tr Nach der Uebersättigung mit Essigsäure entsteht durch essig res Bleioxyd ein gelblich-brauner, halb durchscheinender, ge artiger Niederschlag. Nach wiederholtem und anhalten Abwaschen mit Wasser wurde dieser in einem Wasserbade trocknet.

I. 0,527 der Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,§ Blei und Bleioxyd, worin 0,090 Blei waren, im Ganzen 0,2 Bleioxyd.

II. 0,671 Substanz gaben 0,268 Blei und Bleioxyd, w 0,1305 Blei waren, also im Ganzen 0,2785 Bleioxyd.

I. 41,27	Bleioxyd	Mittel 41,39 Proc.
II. 41,51	-	

0,637 und 0,652, worin 0,373 und 0,382 organ. Subst gaben bei der Analyse:

		I.	II.
C	=	45,22	45,31
H	=	5,37	5,29
O	=	49,41	49,40
		100,00	100,00.

In 100 Theilen dieses pektinsauren Bleioxyds waren:

		Oxyg.	
Pektinsäure	58,61	29,41	$= \frac{10}{1}$.
Bleioxyd	41,39	2,97	

Ein Theil des auf die früher beschriebene Weise durch Es-gsäure abgeschiedenen Pektins wurde mit Wasser, worin kau-isches Natron im Ueberschuss vorhanden war, ¼ Stunde ge-cht. Nach Uebersättigung mit Essigsäure entstand in der üssigkeit ein Niederschlag von Pektin. Ein anderer Theil gab, ch genauer Sättigung mittelst Essigsäure, mit schwefelsaurem upfer einen hellgrünen flockigen, mit Chlorbaryum einen gelb-eissen geléeartigen, mit Chlorcalcium einen mehr flockigen, leichfalls gelbweissen, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd ei-en geléeartigen Niederschlag.

Nachdem es 24 Stunden mit noch grösserem Uebermaasse von ustischem Natron in der Wärme behandelt war, entstand in r Auflösung durch Essigsäure kein Niederschlag mehr, doch e 4 genannten Reagentien hatten dieselbe Wirkung wie vorher. s die Digestion noch 24 Stunden lang gedauert hatte, wurde e Flüssigkeit eine halbe Stunde lang gekocht; es bildete sich n auch durch die 3 erstgenannten Reagentien kein Niederschlag ehr, nur durch das Bleisalz wurde ein ziemlich flockiger, we-ger geléeartiger Niederschlag bewirkt.

Eine neue Menge Pektin wurde 1 Stunde lang mit einem eberschuss von kohlensaurem Natron gekocht. Durch Zusatz on Essigsäure wurde noch eine Fällung hervorgebracht; das rch essigsaures Blei Gefällte war braun, halb geléeartig, im ssehen verschieden von der Verbindung, deren Zusammen-tzung angeführt ist.

Nach noch 7stündigem Kochen mit demselben Ueberschuss n kohlensaurem Natron wurde durch Essigsäure kein Nieder-hlag mehr in der Flüssigkeit gebildet. Durch die 4 andern eagentien wurden Präcipitate erzeugt; das des Bleies war im ussehen vollkommen gleich dem, von welchem oben die Zu-mmensetzung angegeben wurde. Das Waschwasser von diesem nd von dem vorletzten Bleisalze war und blieb lange hellbraun efärbt.

Eine 3. Menge Pektin gab, nach 16stündigem Kochen mit inem Ueberschuss von kohlensaurem Natron, mit Kalk-, Baryt-

und Kupfersalzen noch einen Niederschlag; dasselbe war noch der Fall, als das Kochen noch 4 Stunden lang gedauert hatte und darauf noch eine 10stündige sehr warme Digestion gefolgt war. Der jetzt durch neutrales essigsaures Blei gebildete Niederschlag war halb durchscheinend, geléeartig, eben so wie der oben angeführte.

Da bei dem letzten Bleisalz die höchste Sättigungscapacität zu erwarten war, so wurde auch nur bei diesem der Bleigehalt untersucht.

0,530, bei 140° getrocknet, gaben 0,2365 Blei und Bleioxyd, wobei 0,1085 Blei = 0,1165 Bleioxyd waren, also im Ganzen 0,2445 Bleioxyd.

Von Kieselerde wurde hier nichts entdeckt. Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes war also:

Pektinsäure	53,87	26,70 O	$\left.\right\} = \frac{8}{1}$.
Bleioxyd	46,13	3,30 -	

Ausserdem, dass hieraus folgt, dass die Sättigungsfähigkeit nicht sehr schnell zunimmt, sehen wir auch noch aus dem Mitgetheilten, dass, wenn die Flüssigkeit durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird, diess kein Beweis ist von der Anwesenheit der von Frémy beschriebenen und so benannten Meta-Pektinsäure.

Frémy sagt nämlich, dass durch sehr lange fortgesetztes Kochen einer Auflösung der Pektinsäure mit einem Ueberschuss von Alkali darin durch Säuren kein Niederschlag mehr gebildet werde. Die auf diese Weise von ihm erhaltene Substanz nahm, mit neutralem essigsaurem Blei behandelt, 46,7 Proc. Bleioxyd auf (d. i. ungefähr eben so viel wie unsere letzte Verbindung), war in Wasser sehr auflöslich und wurde unter andern auch durch Kalksalze nicht präcipitirt; er nannte dieselbe Meta-Pektinsäure.

Wir haben gesehen, dass wir bei der Säure von der genannten Sättigungscapacität mittelst Chlorcalcium noch einen Niederschlag erhielten. Dasselbe war auch der Fall bei unserer zuerst genannten Verbindung mit weniger Bleioxyd, und auch dann wurde durch Essigsäure aus der alkalischen Flüssigkeit nichts abgeschieden.

Ausserdem spricht Frémy früher von verschiedenen von ihm dargestellten pektinsauren Bleiverbindungen, mit Säuren, welche er alle zur Pektinsäure rechnet, so eine, welche er da-

durch bereitete, dass er kochendes Wasser über das auf einem Filter gesammelte Pektin goss; ferner eine andere durch zweistündiges Kochen derselben Flüssigkeit und durch Kochen während eines ganzen Tages. In diesen dreien, so bereiteten Bleiverbindungen waren 30,5, 35 und 41,9 Proc. Bleioxyd enthalten. Er sagt freilich nicht ausdrücklich, dass durch eine Säure stets noch ein Niederschlag erzeugt worden wäre, aber dass diess seine Meinung war, folgt daraus, dass er später von dem Salze mit 46,7 Proc. Bleioxyd sagt, dass *nun* durch Säuren kein Niederschlag mehr entstände.

Wir haben ferner aus der Flüssigkeit, welche mit Essigsäure nichts mehr absetzte, mittelst neutralen essigsauren Bleies ein Salz abgeschieden mit 41,39 Proc., oder nach der Reduction 39,15 Proc. Oxyd. Es muss also in einer Hinsicht wohl, in einer andern nicht zu Frémy's Meta-Pektinsäure gehört haben.

Da wir in der Flüssigkeit, in welcher schon früher durch Essigsäure kein Niederschlag mehr entstanden war, nach lange fortgesetzter Digestion mit verdünntem kaustischem Natron, durch Zusatz von Kalk-, Baryt- und Kupfersalzen keinen Niederschlag mehr sich bilden sahen, so haben wir hier sicherlich eine neue Modification des ersten Stoffes vor uns gehabt. In der Betrachtungsweise von Frémy, welcher das Pektin als einbasisch, die Pektinsäure als zweibasisch annimmt und ferner auf der einen Stelle das Salz mit 46,7 Proc. Bleioxyd ein meta-pektinsaures, auf einer andern das mit 60,8 Proc., bereitet durch vorhergehende, einige Monate lang anhaltende Einwirkung von Kali, unter demselben Namen fünfbasisch nennt, — würde vielleicht die oben genannte Eigenschaft gegen die Kalksalze u. s. w. zum Kennzeichen dienen können für einen der beiden ihm noch fehlenden Zwischenstoffe.

Ferner scheint Frémy in seinem Berichte ein Berechnungsfehler entschlüpft zu sein, welcher an der Stelle, wo er sich findet, zu unrichtigen Folgerungen verleiten möchte. Er sagt nämlich, dass die grösste Menge Bleioxyd, welche durch die Pektinsäure bei anhaltendem Stehen aufgenommen werden kann, 24,6 Proc. ist, und dass, wenn er es lange Zeit mit Wasser gekocht hatte, durch essigsaures Blei ein Niederschlag entstand mit 49 Proc. Bleioxyd, d. i., wie er behauptet, *gerade die Zusammensetzung einer zweibasischen Verbindung.* Sein erstes

einbasisches Salz bestand doch aus 75,4 Säure und 24,6 Oxyd, also hatten sich in demselben 100 Th. Säure mit 32,63 Oxyd verbunden.

In einem zweibasischen Salze kommen also auf 100 Theile Säure 65,26 Proc. Oxyd, welches mit einer Zusammensetzung von 60,5 Säure und 39,5 Oxyd übereinkommt. Das von ihm zweibasisch genannte ist also in der That dreibasisch; denn für ein Salz von 51 Proc. Säure und 49 Proc. Oxyd erhalten wir auf 100 Th. Säure 96 Th. Oxyd, d. i. beinahe 3 $\times$ 32,63. Die Zunahme des Sauerstoffgehaltes wird also fast sein 38,75 : 1,76; 31 : 2,83 und 26,2 : 3,51; d. i. $\frac{22}{1}$, $\frac{11}{1}$ und $\frac{22}{3}$. In wie weit nun diess mit seiner Formel übereinstimmt, lassen wir dahinstehen; sicher aber ist es, dass wir niemals einen so geringen Bleigehalt wie 24,6 Proc. erhalten haben.

XXVI.

Ueber eisenfreies Hämatin.

Von

Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. II. Deel. 2. Stuk. S.* 138.)

Mehrere Chemiker haben von einem eisenfreien Farbstoff des Blutes gesprochen. Sanson hat auf denselben zuerst aufmerksam gemacht (Berz. Lehrb. d. Chem.). Man hat daran gezweifelt, dass das Eisen ein wesentlicher Bestandtheil desselben sei, und es ist eine Methode angeführt, nach welcher man ihn eisenfrei darstellen kann.

Herr van Goudoever hat auf meine Veranlassung sich dieser Untersuchung unterzogen. Aus den Resultaten derselben geht hervor, dass die Methode von Sanson keinen reinen Farbstoff giebt, und dass man, wenn man den Farbstoff, so wie er im Blute vorkommt, von seinem Eisen befreit, zugleich denselben in einen Zustand versetzt, in welchem er nicht gesammelt werden kann.

Auf eine andere, unten angeführte Art ist es besser geglückt, das Eisen aus dem Farbstoffe des Blutes zu entfernen.

Zuerst will ich die Versuche des Hrn. van Goudoever mittheilen.

In einem Wasserbade getrocknetes Ochsenblut wurde mit einer grossen Menge concentrirter Schwefelsäure SO_3 anhaltend zusammengerührt und innig vermengt. Die Masse schwoll stark auf; das Gemenge wurde einige Tage lang sich selbst überlassen, bis die Substanz in der Flüssigkeit fein genug vertheilt war; während dieser Zeit entwickelte sich beständig mehr oder weniger schwefligsaures Gas.

Das Gemenge wurde nun, jedoch sehr langsam, um die Temperatur nicht zu sehr zu steigern, mit einer grossen Menge Wasser verdünnt und dann filtrirt, welches wegen der Zähigkeit der Masse nur langsam von Statten ging. Die durchgehende Flüssigkeit war hoch roth gefärbt und enthielt also ausser Schwefelproteïnsäure noch eine bedeutende Menge schwefelsauren Hämatins aufgelöst, während sich in derselben auch viel schwefelsaures Eisen befand.

Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis das Durchgelaufene fast farblos war (zuletzt wird dasselbe wieder dunkler gefärbt) und bis sich in demselben mittelst Cyaneisenkalium kein Eisen mehr nachweisen liess.

Von der auf dem Filter zurückbleibenden Substanz wurde nun ein wenig getrocknet und auf Platinblech verbrannt; die zurückbleibende Asche, bestehend aus den Salzen des Blutes, war hellgrau gefärbt und enthielt fast keine Spur mehr von Eisenoxyd.

Die Substanz wurde nun während 24 Stunden an der Luft getrocknet, darauf von dem Filter genommen und in einem Kolben einige Zeit lang mit Alkohol, wozu einige Tropfen Schwefelsäure gesetzt waren, digerirt und nach dem Erkalten filtrirt, wobei der Alkohol dunkelroth gefärbt ablief. Was in dem Alkohol nicht aufgelöst worden war, wurde von Neuem mit Alkohol so lange ausgekocht, als dieser noch gefärbt wurde. Zu der durchgelaufenen Flüssigkeit wurde ein wenig flüssiges Ammoniak gesetzt, um die SO_3 zu sättigen. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt, die Masse bis zur Trockenheit eingedampft und nach einander mit Wasser, Aether und Alkohol ausgezogen.

Das Wasser war durch das Ausziehen ganz hell röthlich gefärbt worden; das darin Aufgelöste war in zu geringer Menge vorhanden, um untersucht werden zu können. Der Aether und

der Alkohol waren dagegen hochroth gefärbt; in beiden war eine beträchtliche Menge Farbstoff aufgelöst. Wegen der grössern Deutlichkeit werden wir im Folgenden die Auflösung in Aether A und die in Alkohol a nennen.

Was nun weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether aufgelöst war, wurde mit ammoniakhaltigem Alkohol behandelt und, da nicht Alles sich auflöste, filtrirt. Das Durchgelaufene war dunkelroth von Farbe; durch Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniak wurde die Farbe höher und reiner roth.

Von der Auflösung wurde der Alkohol abdestillirt und das Zurückbleibende darauf bis zur Trockenheit eingedampft. Dasselbe war jetzt rothbraun von Farbe und sehr glänzend und hinterliess eine äusserst geringe, nicht wägbare Menge dunkelgrauer Asche. Die Asche, mit ein wenig Salzsäure behandelt, wurde nicht ganz aufgelöst, die Salzsäure deutlich gelb gefärbt. Die Auflösung wurde mit etwas Wasser verdünnt, dazu ein paar Tropfen Cyaneisenkalium gegossen, wodurch noch immer etwas Eisen, aber so wenig, dass es nicht bestimmt werden konnte, in der Substanz nachgewiesen wurde. Das, was nun Hämatin sein musste, wurde nochmals mit Wasser abgewaschen, welches etwas gefärbt wurde; in der abgelaufenen Flüssigkeit war kein Eisen zu entdecken. Nach dem Verdampfen des Wassers blieb das erwähnte eisenfreie Hämatin als eine rothbraune glänzende Substanz zurück, welche gepulvert heller von Farbe war als das Hämatin.

Die Substanz wurde nun bei 120° getrocknet und analysirt:

		I.	II.
C	=	57,716	57,501
H	=	7,038	6,890
N	=		12,416.

Diese Substanz enthielt Schwefelsäure und war eine Verbindung von Schwefelproteïnsäure mit eisenfreiem Hämatin. Es war nicht möglich, dieses letztere rein zu erhalten, wie man aus dem Folgenden ersehen wird.

Der genannte Stoff wurde in Alkohol mit ein wenig Schwefelsäure aufgelöst, die Säure mit etwas Ammoniak gesättigt, die Auflösung filtrirt und eingedampft und das dann Uebrigbleibende, nachdem es mit Wasser ausgezogen worden war, aufs

Neue in Alkohol mit Ammoniak aufgelöst, filtrirt und eingedampft; das jetzt Uebrigbleibende wurde mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und jetzt die Substanz auf's Neue analysirt. Sie hatte ein sehr dunkles glänzendes Aussehen. Bei 120° getrocknet, gab sie folgendes Resultat bei der Analyse. Wägbare Asche war nicht vorhanden und keine Spur von Eisen.

0,367 gaben 0,853 $CO_2 = 64,26$ C.

Hieraus geht hervor, dass ihre Zusammensetzung sich mehr der des eisenfreien Hämatins nähert, aber, da dieses 70,49 C geben muss, immer noch Schwefelproteïnsäure enthält. Die Wiederholung der obigen Behandlung war nicht im Stande, diese letztere völlig abzuscheiden, so dass wir es für unmöglich halten, auf diese Art das Hämatin rein zu erhalten.

A. Von der ätherischen Auflösung wurde der Aether abdestillirt. Beim Verdampfen des Aethers blieb der Farbstoff mit vielem Fett vermischt zurück. Er konnte also nicht untersucht werden. Das Fett folgte dem Farbstoff in alle seine Auflösungsmittel.

Dieser Auflösung würden wir gar keine Erwähnung gethan haben, wenn wir nicht glaubten, hierbei eine Eigenschaft, welche Sanson dem Hämatin beilegt, angreifen zu können, nämlich dass dasselbe, aus dem Blute unmittelbar mittelst starker Schwefelsäure bereitet, in einfachem Aether auflöslich ist, und zwar in solchem Maasse, dass grosse Mengen dieser Flüssigkeit dadurch dunkelroth gefärbt werden können, während das Hämatin, nach Lecanu's Methode bereitet, in Aether fast unlöslich ist (s. *Bulletin* 1839).

Man hat zuweilen von einem coagulirten Hämatin gesprochen und mit diesem Namen das nach Lecanu bereitete Hämatin bezeichnet. Dieser Name scheint mir indessen nicht einer Substanz gegeben werden zu können, welche in Alkohol mit Schwefelsäure, oder in Alkohol mit Ammoniak völlig auflöslich ist. Das Hämatin hat die Eigenschaft mit den meisten Farbstoffen gemein, sich innig an andere Körper anzuhängen. Eine kleine Menge Eiweissstoff kann eine grosse Menge Hämatin in sich aufnehmen. Es ist diess Gemenge, welches man coagulirtes Hämatin genannt hat; dem Hämatin von Sanson kommt dieser Name durchaus nicht zu; es ist frei von Eiweiss und stets von einer constanten Zusammensetzung.

Das Hämatin, sowohl wenn es nach der Methode von Sanson eisenfrei, als auch wenn es nach Lecanu eisenhaltig bereitet worden ist, ist in Wasser unauflöslich. Das erstere, das eisenfreie, folgt dem Fette des Blutes in seine Auflösung in Aether, und zwar in ansehnlicher Menge.

Dass das eisenhaltige Hämatin in dem Blute nicht aufgelöst und in Wasser wohl fein vertheilbar, wie so viele Farbstoffe, aber nicht auflöslich ist, folgt aus seiner Anwesenheit in dem Blutkuchen, seiner Abwesenheit in dem Serum. Eine in dem Blutwasser aufgelöste Substanz des Blutes kann beim Gerinnen desselben kein Serum vollkommen frei von Hämatin hinterlassen.

a. Die Auflösung in Alkohol, welche auch sehr dunkelroth gefärbt war, wurde bis zur Trockenheit eingedampft, wodurch eine rothbraun gefärbte glänzende Substanz zurückblieb. Diese wurde zuerst mit Wasser ausgezogen, welches beim Abfiltriren ein wenig gefärbt ablief, darauf mit Aether, in welchem sich sehr viel auflöste. Der Rückstand wurde mit ammoniakhaltigem Alkohol digerirt. Nach dem Verdampfen blieb Farbstoff zurück, jedoch in zu kleiner Menge, um untersucht werden zu können.

Auch hier war also das Hämatin in einem Zustande so feiner Zertheilung im Alkohol, dass es durch das Filter gehen konnte. Auf diesem Wege konnte also wiederum kein Hämatin frei von fremdartigen Einmengungen dargestellt werden. Die Untersuchung desselben wurde also nicht weiter fortgesetzt.

Es blieb also nur noch übrig, die schwefelsaure, wässerige Flüssigkeit der Blutmasse zu untersuchen.

Beim Filtriren des mit Schwefelsäure vermischten und mit Wasser verdünnten Ochsenblutes ging, wie wir anführten, eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit durch's Filter. Diese wurde nun grösstentheils mit Ammoniak gesättigt, wodurch ein flockiger Niederschlag in grosser Menge sich bildete. Die Flüssigkeit wurde nicht ganz mit Ammoniak gesättigt, um das gebildete Präcipitat nicht in dem überschüssigen Alkali wieder auflöslich zu machen, und blieb deswegen noch immer schwach sauer reagirend. Beim Filtriren lief nun die Flüssigkeit vollkommen klar und sehr wenig gefärbt ab, aber das zuletzt Durchlaufende war wieder hoch roth von Farbe. Das Präcipitat, worin, wie sich von selbst versteht, Eisenoxyd vorhanden war, das durch Ammoniak aus der beschriebenen dunkelroth gefärbten Flüssigkeit

gefällt war, wurde mit Alkohol ausgezogen, wozu einige Tropfen Ammoniak gesetzt waren, und warm digerirt, darauf filtrirt; die durchgehende Flüssigkeit war schön roth.

Das in dem Kolben Zurückbleibende wurde so lange mit neuen ammoniakhaltigen Mengen Alkohol behandelt, als dieser noch gefärbt wurde.

Von dem Abfiltrirten wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand bis zur Trockenheit eingedampft. Als nun zu der Substanz Wasser gesetzt wurde, löste sie sich, da sie breiartig war, hierin grösstentheils auf; das Wasser wurde darauf verdampft, die Substanz wieder in ammoniakalischem Alkohol gelöst und filtrirt.

Der Alkohol wurde auf's Neue abdestillirt, die übrigbleibende Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, worin wiederum Vieles sich auflöste; von dieser Auflösung soll weiter unten gesprochen werden (b).

Das unaufgelöst Gebliebene wurde mit Alkohol ausgezogen auch dieser wurde dunkelroth gefärbt: c), bis der Alkohol farblos blief, und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher nichts auflöste.

Die gefärbte Masse wurde wiederum in ammoniakhaltigem Alkohol aufgelöst; diese Auflösung war vollkommen, da nichts von der Substanz zurückblieb. Die Farbe derselben war dunkel und schön roth, welche rothe Farbe durch den Zusatz einiger Tropfen Ammoniak immer höher wurde. Die Auflösung, zur Verflüchtigung des Alkohols und Ammoniaks bis zur Trockenheit eingedampft, liess einen dunkelrothbraunen, glänzenden Körper zurück, welcher gepulvert ebenfalls rothbraun von Farbe, aber etwas dunkler war als der nach der erstern Methode bereitete.

Bei dem Verbrennen blieb eine kleine Menge einer voluminösen hell graulich-gelb gefärbten Asche als Rückstand. Während der Verbrennung wurde die Substanz zuerst schwarz, und schmolz dann, jedoch sehr unvollkommen. Die Asche wurde in Salzsäure aufgelöst, jedoch nur theilweise; in der mit Wasser verdünnten Auflösung wurden mittelst Cyaneisenkalium Spuren von Eisen entdeckt.

Der Farbstoff ward bei 120° getrocknet und analysirt.

Aus der Analyse geht hervor, dass dieser Stoff dieselbe Zusammensetzung hat wie der auf die erstere Art dargestellte.

Eine kleine Menge wurde durch Salpetersäure zersetzt; nach Zufügung von Chlorbaryum entstand ein Niederschlag; es war also SO_3 vorhanden.

III. 0,134 gaben 0,0025 Asche; 0,266 der Substanz gaben nach der Analyse:

C	=	56,963
H	=	6,799
N	=	12,675
O,SO_3	=	23,563.

Der Schwefelsäuregehalt wurde = 4,42 Proc. gefunden.

Hier war also wiederum eine Verbindung von Schwefelproteïnsäure und Hämatin.

Stellen wir das letztere Resultat mit den oben erhaltenen zusammen, so sehen wir, dass hier eine chemische Verbindung zwischen eisenfreiem Hämatin und Schwefelproteïnsäure besteht, eine Thatsache, welche Aufmerksamkeit verdient. Das Resultat der letztern Analyse nämlich und das der oben mitgetheilten stimmt mit der folgenden Formel vollkommen überein:

		I.	II.	III.	At.	Berechnet.
C	=	57,716	57,501	56,963	84	57,08
H	=	7,038	6,890	6,799	114	6,32
N	=		12,416	12,675	16	12,59
O	=			19,143	22	19,56
SO_3	=			4,420	1	4,45.

Die Formel giebt eisenfreies schwefelproteïnsaures Hämatin und Wasser:

$$C_{44} H_{44} N_6 O_6 + C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} SO_3 + 4 \text{ Aq.}$$

Wenn wir uns das Hämatin in einem eigenthümlichen Zustande hier vorhanden denken, eisenfrei und also ganz und gar verschieden von dem, welches früher (*Bulletin* 1839) untersucht wurde, dann ist es nicht befremdend, dass in der so eben genannten Verbindung Wasser enthalten ist. Die Zusammensetzung des Hämatins ist also wahrscheinlich:

$$C_{44} H_{44} N_6 O_6 + 5 \text{ Aq},$$

während die Zusammensetzung der Schwefelproteïnsäure (*Bullet.* 1839. *p.* 17) doch ist:

$$C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + SO_3.$$

Aehnliche chemische Verbindungen des eisenhaltigen Hämatins können auch in dem Blute bestehen, mit Proteaten von Na-

›n, welche in dem Blute stets vorhanden sind. Spielt nun s Eisen des Hämatins eine bestimmte Rolle bei der Respiration, dass es dabei oxydirt wird und es in die Venen als Eisen-Hä-atin zurückgelangt, so ist es wahrscheinlich, dass wechsels-eise chemische Verbindungen von eisenfreiem und eisenhaltigem ämatin mit Natron in dem arteriösen und venösen Blute vorkom-en, Verbindungen, woraus das Hämatin durch eine Säure, . B. SO_3, abgeschieden werden muss, wenn man diesen Körper rei von Proteïn sich verschaffen will.

In jedem Falle kann man nach diesen Versuchen für wahr-cheinlich halten, dass Hämatin in dem Blute mit Proteïn verbun-en enthalten ist.

Die Auflösung in Wasser, welche wir (b) genannt haben, urde zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand darauf änzlich in ammoniakhaltigem Alkohol aufgelöst, welche Auf-ösung hoch roth war. Der Alkohol wurde verdampft, das Zu-ückbleibende war gepulvert viel heller von Farbe als das Vorher-ehende; die Farbe war hell rothbraun. Die Substanz war in Vasser völlig auflöslich geblieben und färbte dieses hoch roth. urch die wässerige Auflösung wurde Chlor geleitet; die Farbe urde nun allmählig heller und verschwand endlich ganz, während in weisser flockiger Niederschlag entstand, welcher einen star-en Geruch nach chloriger Säure hatte. Die Flüssigkeit wurde bfiltrirt und lief dabei vollkommen klar durch; die auf dem Fil-er gebliebene, weisslich-gelb gefärbte Masse wurde zuerst an er Luft, darauf über SO_3 getrocknet und endlich einige Stun-en lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt.

Aus der Analyse ersieht man, dass C, H und Cl fast genau it C, H und Cl des Chlorproteïns übereinstimmen, so dass die lentität dieser beiden Stoffe einleuchtet.

		Gef.	At.	Ber.
C	=	48,48	40	48,76
H	=	6,17	62	6,16
N	=		10	14,11
O	=		12	19,13
Ac. chlor.	=	11,00	1	11,84.

Die in Wasser auflösliche Substanz, wovon ein Theil durch Chlor in Chlorproteïn war verwandelt worden, wurde nun für

sich selbst analysirt. Ihr C- und H-Gehalt, so wie auch die SO_3-Menge stimmten mit C, H und SO_3 der Sulfo-biproteïn-Säure (*Bullet.* 1839. *p.* 21) überein.

		Gef.	At.	Ber.
C	=	51,180	80	52,09
H	=	6,723	128	6,81
N	=		20	15,08
O	=		26	22,14
SO_3	=	4,55	1	3,88.

Es war also jetzt klar, dass die analysirte Substanz nichts Anderes war als Sulfo-biproteïn-Säure, gebildet aus einem der proteïnartigen Bestandtheile des Blutes, und dass dieselbe durch ein wenig Hämatin gefärbt war. Durch Chlor wurde dieselbe in Chlorproteïn verändert, unter Abscheidung ihrer Schwefelsäure.

(c). Von der alkoholischen Auflösung wurde der Alkohol abdestillirt, die Masse darauf zur Trockenheit eingedampft und eben so wie alle vorhergehenden behandelt und analysirt; aus welcher Analyse hervorging, dass auch diese Substanz, wie alle vorhergehenden, eine Verbindung sei von Hämatin mit Schwefelproteïnsäure.

Aus der obigen Untersuchung des Herrn van Goudoever ist es völlig klar, dass der Farbstoff des Blutes nach der Methode von Sanson eisenfrei dargestellt werden kann (Berzel. Lehrb. d. Ch.); aber zugleich folgt daraus, dass es unmöglich ist, nach der Methode von Sanson Hämatin frei von Schwefelproteïnsäure zu erhalten. Ich habe deswegen versucht, das eisenhaltige Hämatin, welches auf die im *Bullet. de Neerlande* 1839 *p.* 71 angegebene Weise bereitet wurde und welches zusammengesetzt ist nach der Formel:

$$C_{44}\, H_{44}\, N_6\, O_6\, Fe,$$

von seinem Eisen zu befreien. Dieser Versuch ist mit einem günstigen Erfolge belohnt worden. Eine mehrtägige Digestion mit verdünnter Salzsäure bei einer Temperatur von 80°, selbst das Kochen mit dieser Säure, verändert den Eisengehalt von gut bereitetem Hämatin, von solchem, welches kein Eisenoxyd eingemengt enthält, durchaus nicht. Von so behandeltem Hämatin bei 120° getrocknet, gaben 1,370 an 0,130 Eisenoxyd, d. i. 9,49 Proc.

Zur Abscheidung des Eisens wurde eisenhaltiges Hämatin aus [Och]senblut sehr fein zertheilt und mit starker reiner Schwefel[sä]ure SO_3, H_2O zusammengerieben und in einer verschlossenen [Fl]asche einige Tage lang sich selbst überlassen, darauf in vielem [W]asser zertheilt. Es entwickelten sich Blasen von Wasserstoff [in] ansehnlicher Menge, wodurch bewiesen ward, dass das Eisen [ni]cht *oxydirt* in dem Hämatin vorhanden ist. Die Flüssigkeit lief [be]im Filtriren hell roth durch das Filter und gab mittelst Cyan[ei]senkalium eine reichliche Menge Eisen zu erkennen. Das Ei[se]n des Hämatins ist also durch die starke Schwefelsäure von den [üb]rigen andern organischen Elementen nicht abgeschieden worden, [so]ndern erst als Wasser zugefügt wurde. Schwache Schwefel[sä]ure entzieht dem Hämatin nicht das Eisen, eben so wenig wie [Sa]lzsäure, und die starke Säure hat also die Trennung vorberei[te]t. Es ist Wasser zersetzt und FeO, SO_3 unter Entwickelung [vo]n H_2 gebildet worden*). Das auf dem Filter zurückbleibende, [du]nkelgefärbte Pulver wurde so lange erst mit verdünnter SO_3, [da]rauf mit Wasser ausgewaschen, bis kein Eisen mehr in der [Fl]üssigkeit zu entdecken war, darauf bei 120° getrocknet und [an]alysirt.

Das getrocknete Pulver gab nun, nach dem Verbrennen, un[ge]fähr die Hälfte an Eisenoxyd von dem, was in dem gut berei[te]ten Hämatin in constanter Menge vorhanden ist, nämlich unge[fä]hr 5 Proc., woraus also folgt, dass noch kaum die Hälfte des [Hä]matins von der Schwefelsäure war angegriffen worden. Wa[r] nun C H N O unverändert geblieben und war das Eisen wirk[lic]h *nicht oxydirt* in dem Hämatin vorhanden, so mussten wir bei [de]r Analyse für den Kohlenstoff 68 Proc., für den Wasserstoff 5 Proc. erhalten. Diess wurde bestätigt gefunden, nämlich:

C = 68,30
H = 5,67.

Das Hämatin, wovon ein Theil dieses Resultat der Analyse [ge]liefert hatte, wurde auf's Neue mit starker Schwefelsäure ge[m]engt, nachdem es vorher äusserst fein zertheilt worden war,

*) Hierbei muss bemerkt werden, dass einfaches Eisen, welches einige [Ta]ge lang mit SO_3, H_2O in Berührung gewesen ist und darauf mit Wasser [ver]setzt wird, in der ersten Stunde keine Entwickelung von Wasserstoffgas [zei]gt; es ist passiv geworden. Das organische Eisen hat diese Eigenschaft, [wi]e es scheint, gleichfalls.

und damit wiederum viele Tage lang in Berührung gelassen, dann mit Wasser vermengt und filtrirt. Es entwickelt sich dem Vermischen mit Wasser wiederum Wasserstoffgas. In Flüssigkeit zeigte sich eine neue und ansehnliche Menge Ei woraus folgt, dass die erste Einwirkung der Säure nicht kommen gewesen war, und dass entweder die Theilchen fein genug gewesen, oder die Säure nicht lange genug mit Masse in Berührung geblieben, oder ein Theil des Eisens pa geworden war. Das dunkle Pulver wurde lange mit verdü Schwefelsäure und darauf mit Wasser ausgewaschen und getr net. Ganz eisenfrei war dasselbe nicht, aber das Eisenoː welches beim Verbrennen zurückblieb, war kaum noch wäg Bei 120° getrocknet, gab es nun folgendes Resultat bei Analyse:

		Gef.	At.		Ber.
C	=	70,18	44	3363,14	70,49
H	=	5,92	44	274,55	5,76
N	=		6	531,11	11,16
O	=		6	600,00	12,59
				4768,80.	

Diess Hämatin ist also als eisenfrei zu betrachten. Die 4 mente sind darin unverändert geblieben; das metallische I ist demselben durch Schwefelsäure entzogen, ohne dass etwas an die Stelle gesetzt ist.

Hiermit sind also die Versuche von Sanson völlig bes worden, wenn gleich nach seiner Methode kein reines eisenf Hämatin bereitet werden kann, sondern dieses immer mit Sc felproteïnsäure verbunden bleibt. Ferner ist durch das Vo gehende zugleich die constante Menge Eisen, woran Si und Lecanu zweifeln, in dem gewöhnlichen Hämatin bew und endlich die von mir schon früher für dasselbe festges Formel wiederum bestätigt worden:

Eisenhaltiges Hämatin $C_{44} H_{44} N_6 O_6 Fe$,
Eisenfreies — $C_{44} H_{44} N_6 O_6$.

Dass das eisenfreie Hämatin einige andere Eigenschafte als das eisenhaltige, braucht nicht erst gesagt zu werden. rothe Farbe jedoch ist gänzlich unverändert geblieben,

kommt der Verbindung von C H N O zu; daran nimmt das Eisen keinen Antheil. Es ist zu bedauern, dass die starke Schwefelsäure die organischen Elemente ein wenig angreift, die eisenfreie Verbindung wenigstens in schwefelsäure- und ammoniakhaltigem Alkohol weniger auflöslich macht. Eisenfreies Hämatin ist nicht schwarz, sondern dunkel violettfarbig. Die übrigen Eigenschaften stimmen überein mit denen des eisenhaltigen Hämatins.

Dass endlich Simon und Lecanu den Eisenoxydgehalt veränderlich gefunden haben, lässt sich sehr gut erklären.

In 100 Th. fanden sie nämlich:

Lecanu	10,00	Simon	11,50
u.	12,85		
u.	8,34,		

während ich in 100 Theilen gefunden habe: 9,61; 9,74; 9,50; 9,30; und in Hämatin, welches einige Tage lang mit Salzsäure ausgezogen war: 9,49.

Wenn man nämlich die Bereitungsart des eisenhaltigen Hämatins betrachtet, bei welcher man das Blut mit schwefelsäurehaltigem Alkohol auszieht und die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt, dann kann man leicht etwas Eisen aus den andern Bestandtheilen des Blutes, als Eisenoxyd, mit dem Hämatin zugleich niederschlagen; die Menge des nach dem Verbrennen zurückbleibenden Eisenoxyds musste deswegen grösser werden, so wie diess in zwei Versuchen von Lecanu und in einem von Simon wirklich der Fall gewesen ist.

Hinsichtlich der eigentlichen Bestimmung des Farbstoffes im Blute verweise ich auf das vierte Heft meiner physiologischen Chemie.

XXVII.
Ueber die Cellulose.

Von

P. F. H. Fromberg.

(Auszug aus den *Scheik. Onderzoek. II. Deel. S.* 36—61.)

Ich werde im Folgenden einige Analysen von der Cellulo verschiedener Pflanzen mittheilen, um die grössere oder g ringere Uebereinstimmung der Resultate derselben mit den v Payen*) erhaltenen zu vergleichen und vielleicht einige von ih begangene Ungenauigkeiten nachzuweisen.

I. Eine Quantität *Lichen islandicus* (*Cetraria islandica*) wur mit einer schwachen Lauge von kaustischem Natron (1 Th. a 10 Th.) in der Wärme viele Tage lang ausgezogen und dar so lange mit Wasser ausgekocht, bis das Abgekochte durch Jo tinctur nicht mehr blau gefärbt wurde (welche Reaction sehr lang anhielt). Darauf wurde der Rückstand wiederum zu wiederh ten Malen mit Sodalauge digerirt; der Stoff selbst schwoll da stark auf, die abfiltrirte Flüssigkeit war immer gefärbt, welch vielleicht von der Einwirkung des Alkali's auf die Cellulose sel herrührte; die Masse wurde einige Male mit Wasser ausgewasch und ausgepresst, und dann mit Alkohol bei 30° Wärme ausge gen. Als dieser beinahe farblos ablief, wurde die Substanz wiederholten Malen mit Aether ausgezogen und endlich mit v dünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Th. auf 21 Th.), wodurch Körper dunkler gefärbt wurde. Nach wiederholtem Auswasch mit Wasser und zuletzt mit Alkohol, wurde die Substanz bei 10 getrocknet und analysirt. Sie hinterliess 2,9 Proc. Asche u enthielt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	46,68
Wasserstoff	6,18
Sauerstoff	47,14.

Die Substanz wurde wiederum mit Natronlauge, welche d durch noch ziemlich gefärbt wurde, mit verdünnter Chlorwasse stoffsäure und mit Aether behandelt, mit Alkohol ausgewasch

---

*) *Annales des Sciences naturelles.*

d getrocknet. Sie hinterliess jetzt 3 Proc. Asche und bestand 100 Th. aus:

Kohlenstoff	45,85
Wasserstoff	6,22
Sauerstoff	47,93.

II. Eine Quantität von getrocknetem *Agaricus albus* wurde lange mit Wasser ausgekocht, bis sich keine Reaction mit hd mehr zeigte, die sich durch eine gelbe Farbe offenbarte, d bis die Flüssigkeit fast farblos ablief. Darauf wurde dieselbe it einer schwachen Lauge von kaustischem Natron heiss ausgezogen, so lange bis in der Flüssigkeit nach dem Zusatz von Chlorasserstoffsäure kein Niederschlag mehr entstand. Diess währte hr lange und die Menge des gebildeten Präcipitates war sehr ross, während die Substanz selbst stark aufschwoll. Dieselbe ar gefärbt durch viel Harz und verlor nach der Behandlung it Alkohol sogleich ihre Farbe. Von diesem Harze, so wie on einem andern, aus dem Agaricus vor der Behandlung mit Alali ausgezogenen, soll später weiter gesprochen werden.

Ferner wurde der Stoff mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst und so lange mit 30° warmem Alkohol ausgezogen, bis derselbe sich nicht mehr färbte, darauf einige Male mit Aether nd endlich mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen. Nach wiederholtem Auswaschen mit destillirtem Wasser und zuletzt mit Alkohol, wurde die Substanz getrocknet und analysirt. ie enthielt 2,7 Proc. Asche und bestand in 100 Th. aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	45,57	45,28
Wasserstoff	6,29	6,27
Sauerstoff	48,14	48,45.

Der geringere Kohlenstoffgehalt von Nr. II. rührte von einem was zu schnellen Durchgange des Sauerstoffes her.

Nach fernerer Reinigung mit schwachem kaustischem Natron — welches hierbei wieder gefärbt wurde, aber mit Chlorwasrstoffsäure keinen Niederschlag gab —, mit verdünnter Chlorasserstoffsäure und mit Aether, und endlich nach dem Auswachen mit Alkohol wurde die Substanz getrocknet und analysirt. n Asche wurden 3,62 Proc. und in 100 Theilen der Substanz efunden:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,77	44,09	43,95
Wasserstoff	5,90	6,25	6,21
Sauerstoff	50,33	49,66	49,84.

Eine Quantität gewöhnlicher Rüben wurde auf die oben geführte Art mit den verschiedenen Agentien behandelt. bei war nur zu bemerken, dass die Masse durch verdünnte Cl wasserstoffsäure hell braunroth gefärbt wurde, obgleich Säure selbst farblos ablief. Bei 150° getrocknet, enthiel 4,7 Proc. Asche und bestand in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	46,26
Wasserstoff	6,29
Sauerstoff	47,45.

Nach wiederholter Behandlung mit Natronlauge, Chlor serstoffsäure und Aether u. s. w. war das Resultat der An folgendes: 4 Proc. Asche und

	I.	II.
Kohlenstoff	43,95	44,29
Wasserstoff	6,13	6,03
Sauerstoff	49,92	49,68.

Ein Theil dieser zum zweiten Male ausgezogenen Sub wurde mit starker Lauge von kaustischem Natron gekocht diese keine Farbe mehr annahm. Von dem Resultat diese handlung soll weiter unten die Rede sein.

Eine Quantität des gewöhnlichen weissen Kohls wurde wie oben angegeben behandelt. Dabei war nichts Beson zu bemerken, ausser dass viel Albumin in demselben entl war. Die Substanz, bei 140° getrocknet, gab 4 Proc. Asch in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	46,87	46,73
Wasserstoff	6,02	6,13
Sauerstoff	47,11	47,14.

Nach der abermaligen Behandlung war das Resultat der lyse der bei 150° getrockneten Substanz: 4 Proc. Asche u 100 Theilen:

Kohlenstoff	43,43
Wasserstoff	6,26
Sauerstoff	50,31.

Eine Quantität des gewöhnlichen Salats wurde ganz wie
en behandelt. Die alkalische Lösung schien eine ziemlich
sse Menge einer eiweissartigen Substanz zu enthalten. Die
sse, bei 160° getrocknet, enthielt 14,5 Proc. Asche und be-
nd in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	48,60
Wasserstoff	6,44
Sauerstoff	44,96.

Nach der zweiten Behandlung mit schwacher Natronlauge,
lorwasserstoffsäure und Aether erhielt man bei der Analyse
5 Proc. Asche und in 100 Theilen der Substanz:

Kohlenstoff	44,73
Wasserstoff	6,09
Sauerstoff	49,18.

Vergleichen wir nun die wenigen hier mitgetheilten Resul-
te mit den von Payen erhaltenen, so ist die Aehnlichkeit bei-
r nicht zu verkennen. Auch bin ich von der vollkommenen
chtigkeit seiner Versuche überzeugt, doch kann ich nicht läug-
n, dass ich verwundert bin: 1) nirgends angeführt zu finden,
ss er eine Bestimmung des Aschegehaltes vorgenommen habe,
sser in seiner ersten Abhandlung (*Annales des Scienc. natur.*
n. XI. 2 *Série*, *p.* 27), da er doch, wenn er durchaus keine
sche gefunden hätte, dieses hätte erwähnen müssen. Da fer-
r keiner der von mir analysirten Stoffe, mit Recht kann es ge-
gt werden, *gänzlich* von der sogenannten incrustirenden Sub-
nz frei gewesen ist, — da die Resultate der Versuche von Payen
derselben Folgerung führen, was sich auch erklärt aus der
n ihm beobachteten Innigkeit, womit diese Stoffe in das pri-
ire Zellengewebe eindringen, — da die in dem Pflanzenreiche so
gemein verbreitete Kieselerde sehr wahrscheinlich in diese
offe wird eingedrungen sein, so scheint es uns nicht glaublich,
ss die untersuchten Pflanzengewebe gänzlich frei sein sollten
n Kieselerde.

2) Befremdet mich die Formel, welche er aus den erhalte-
n Resultaten ableitet.

Ich will zur Vergleichung die berechnete Zusammensetzung
s Amylums und des Inulins hier anführen.

	Amylum.	At.	Inulin.	At.
Kohlenstoff	44,92	12	43,700	24
Wasserstoff	6,11	20	6,245	42
Sauerstoff	48,97	10	50,055	21.

Man sieht erstlich, dass 1 At. Amylum + $\frac{1}{2}$ At. Wasser = 1 At. Inulin ist; aber auch zweitens, dass die Zusammensetzung der Cellulose der des Inulins näher kommt als der des Amylums.

Unter den von Payen mitgetheilten Analysen sind 12, bei welchen der Kohlenstoffgehalt zwischen 43 u. 44, und 14, wo er zwischen 44 und 45 beträgt. Alle Analysen von hinlänglich gereinigten Stoffen zeigen also einen Kohlenstoffgehalt, der geringer ist als der des Amylums, während aus der Natur der incrustirenden Stoffe, welche offenbar reicher an Kohlenstoff sind, folgen müsste, dass 45 Proc. Kohlenstoff, als die für das Amylum berechnete Menge, das Minimum der gefundenen Quantität hätte sein müssen. Immer ist es wahrscheinlicher, dass die gefundene Menge Kohlenstoff höher sei als die wahre, als umgekehrt.

Bei der Betrachtung der Reihe, in welcher 44 und 45 Kohlenstoff gefunden wurden, ist noch zu bemerken, dass die Substanzen, welche dieses Resultat gaben, durchgehends mehr verhärtete Theile waren, aus welchen die fremdartigen Stoffe schwieriger abzuscheiden sein mussten, während die Ausnahme, welche der *Lichen islandicus* hiervon zu machen scheint, gerade zu Gunsten meiner Ansicht spricht, da das nicht mit Unrecht sogenannte satzmehlartige Gewebe dieser Pflanze in allen seinen Eigenschaften einen *Uebergangszustand* anzeigt von der Cellulose in das Amylum. Dass Payen bei sehr innigen Incrustationen auch starke alkalische Laugen anwenden musste, um die Reinigung einigermaassen vollständig zu machen, beweist ferner, dass ein Zusammenhang bestehe zwischen der Zunahme in der Menge dieser Incrustations-Stoffe und der innigen Verbindung derselben mit dem Gewebe selbst.

Betrachtet man die Mittel, welche man anwenden muss, um die Wirkung der Natur bei diesen Substanzen einigermaassen nachzuahmen, mit einander, nämlich *Wärme*, *Schwefelsäure* und ein *Alkali*, dann sieht man die Uebereinstimmung in der Haupt-

wirkung derselben: Abscheidung von Wasser, oder wenigstens das Lockermachen eines Theils desselben.

Nehmen wir nun mit der unzweifelhaften Präexistenz auch die Nothwendigkeit der Cellulose dem Amylum gegenüber an — wozu auch der grösste Theil der gemachten Beobachtungen uns berechtigt —, stellen wir uns vor, dass der Verlust von $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser und, als Folge davon, die entsprechende Vermehrung des Kohlenstoffes Cellulose in Amylum und zuweilen unmittelbar in Gummi verwandelt, denken wir ferner an den noch höheren Kohlenstoffgehalt der sogenannten incrustirenden Stoffe von secundärer Bildung: dann ist dieses gewiss völlig übereinstimmend mit der Hauptverrichtung der Pflanzen. Dass das Amylum durch die anhaltende Wirkung des Wassers, ohne Hülfe der Wärme oder von Säuren, in Gummi und Zucker übergehen kann, so dass, nach de Saussure, 100 Theile Amylum fast 50 Theile Zucker und 23 Theile Gummi liefern können, während man zu dieser Umänderung in Gummi bei der Holzfaser des vereinigten Einflusses von Säuren und der Wärme bedarf, ist alsdann erklärlich, wenn wir sowohl zwischen Amylum, Gummi und Zucker wie zwischen Amylum und Cellulose wesentliche *chemische* Verschiedenheiten annehmen, und der gewagte Schluss von Payen, dass das so verschiedene Verhalten von Cellulose und Amylum gegen chemische Agentien einfach eine Folge von einem verschiedenen Aggregations-Zustande sei, wird dann unwahrscheinlich und unnöthig.

Es verdient noch Bemerkung, dass nach einer ersten unvollkommenen Reinigung der Kohlenstoffgehalt beständig zu 45 und 46 Proc. bestimmt wurde. Daraus entstehen natürlich die Fragen: war es die *ganze* Menge der incrustirenden Stoffe, oder nur ein *bestimmter* Ueberschuss, welcher der Einwirkung der Agentien widerstanden hatte, was diesen höhern Kohlenstoffgehalt verursachte? Das Erstere ist weniger wahrscheinlich, wegen der verschiedenen Natur und der vermuthlich verschiedenen Lebensdauer der untersuchten Pflanzen; und ist das Zweite der Fall, dann muss die festere Verbindung dieses Antheils auch einen physiologischen Grund haben. Hierauf werde ich später zurückkommen, wenn ich die dahin gehörigen Untersuchungen vollendet haben werde.

Zum Schlusse sei gesagt, dass alle erwähnten Stoffe v
mir analysirt worden sind mit Hülfe des Kupferoxyds und v
chlorsaurem Kali in dem hintern Ende der Verbrennungsröhr
und dass die Kalilauge wie die angelegte Kaliröhre vorher m
Sauerstoff gesättigt worden waren, eine Methode der Analys
welche hier immer befolgt wird.

XXVIII.

Analyse der Samen des *Phytelephas Ruiz et Pavon* (*Elephanthusa Willdenow*) und Abscheidung der Cellulose aus den Pflanzentheilen.

Von

Dr. E. H. v. Baumhauer.

(*Scheikund. Onderzoek.* *II. Deel.* S. 62—75.)

Unter den prachtvollen Pflanzen der tropischen Zone giebt es eine, deren harte Frucht von den Naturforschern mit dem Namen Pflanzenelfenbein belegt ist. Diese Pflanze ist in der letzten Zeit in Europa mehr bekannt geworden, da ihre Früchte in grosser Menge aus der warmen Zone und besonders aus Peru nach Europa gebracht werden, um hier zu allerlei Kunstwerken verarbeitet zu werden; diese Samen nämlich können, wegen ihrer Grösse, welche die von Taubeneiern übertrifft, wegen ihrer Härte, welche der des Elfenbeins gleich kommt, und wegen ihrer schneeweissen Farbe in vielen Fällen statt des Elfenbeins gebraucht werden.

Ich bin bei der folgenden Untersuchung der Methode gefolgt, welche P a y e n*) bei den meisten der von ihm behandelten Stoffe angewandt hat. Die Perispermia wurden mittelst einer Feile von der sie umgebenden braunen Haut befreit und darauf mit Hülfe einer feinen Feile in ein feines Pulver verwandelt, welches dann noch zur Abscheidung der gröbern Theilchen durch ei

---

*) S. dessen schöne und wichtige Untersuchung über die Cellulose Annales des Scienc. nat. t. XI. Botan. p. 21—28; t. XIV. Bot. p. —100.

feines Sieb geschüttelt wurde. Durch trockne Destillation und Behandlung des Destillates mit kaustischem Kali und einem mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstab, wurde die Anwesenheit von Ammoniak und von stickstoffhaltigen Substanzen nachgewiesen; das Pulver brannte mit Flamme und verbreitete einen Geruch wie gebranntes Brod.

Das Pulver ward mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen einen wachsartigen Stoff, welcher etwas gelb gefärbt war und aus der ätherischen Auflösung durch Zusatz von Wasser mit milchweisser Farbe ausgeschieden wurde.

Das Pulver wurde ferner mit Alkohol ausgezogen, welcher Fett und Zucker und eine klebrige Substanz auflöste, die Gluten zu sein schien, und darauf mit kochendem Wasser; aus der wässerigen Lösung setzte sich beim Verdampfen an den Wänden des Glases ein weisses Pulver ab, während nach dem Eindampfen eine gummiartige Masse zurückblieb, die sich in kaltem Wasser auflöste, wobei das weisse Pulver sich ausschied; die Auflösung in kaltem Wasser wurde durch Essigsäure getrübt, nicht durch essigsaures Blei, aber wohl durch Ammoniak und essigsaures Blei gefällt. Das weisse Pulver wurde in kochendem Wasser aufgelöst; diese Auflösung wurde eben so wie die vorige durch essigsaures Blei und Ammoniak gefällt und hatte die auch dem Inulin eigenthümliche Eigenschaft, dass durch Stehen an der Luft das Blei sich an den Wänden des Glases metallisch absetzte. Es thut mir leid, dass der geringen Menge wegen, die mir zu Gebote stand, es mir unmöglich gewesen ist, von dieser Substanz eine Elementaranalyse zu veranstalten; das weisse Pulver jedoch schien mir derselbe Körper zu sein, den ich später durch die Behandlung des Pulvers mit Kali in grösserer Quantität erhalten habe.

Von dem auf diese Art mit Aether, Alkohol und Wasser ausgezogenen Pulver wurden drei Elementaranalysen gemacht, durch Verbrennung mit Kupferoxyd und mit chlorsaurem Kali hinten in der Verbrennungsröhre; die Kalilauge wurde immer vorher mit Sauerstoffgas gesättigt. Asche war in dieser Substanz nicht in wägbarer Menge vorhanden. Es wurden in 100 Th. gefunden:

	I.	II.	III.
C =	44,28	44,44	44,39
H =	6,32	6,13	6,22
O =	49,40	49,43	49,39.

Es wurde mit derselben Substanz ein Versuch auf Stickstoff gemacht und so die völlige Abwesenheit desselben in diesem Körper nachgewiesen.

Die auf die beschriebene Art mit Aether, Alkohol und Wasser behandelte Substanz wurde einige Male mit kochender starker Essigsäure ausgezogen, darauf mit kochendem Wasser und Alkohol ausgewaschen und endlich bei 140° — 150° C. getrocknet. Asche war nicht in wägbarer Menge vorhanden. 100 Theile bestanden aus:

C = 43,57
H = 6,27
O = 50,16.

Die Substanz wurde nun lange Zeit mit kochendem Ammoniak behandelt; die Auflösung war braun und aus derselben konnten durch Essigsäure, nach einer theilweisen Eindampfung der Flüssigkeit, braune Flocken abgeschieden werden; essigsaures Blei brachte einen reichlichen gelbweissen Niederschlag hervor, welches Bleisalz nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und Verdampfung der Auflösung einen braunen Rückstand hinterliess. Das Pulver des Phytelephas, nachdem es mit Aether, Alkohol, Wasser, Essigsäure und Ammoniak behandelt und auf's Neue mit kochendem Wasser, Essigsäure, kochendem Wasser und Alkohol ausgewaschen war, hatte eine hellgelbe Farbe und wurde bei 140° — 150° C. getrocknet. In 100 Theilen wurden gefunden:

C = 43,65
H = 6,31
O = 50,04.

Eine andere Quantität des durch Aether, Alkohol und Wasser ausgezogenen Pulvers wurde lange Zeit mit einer verdünnten Auflösung von Natron heiss behandelt, wodurch die Auflösung dunkelbraun wurde, während auch das Pulver selbst eine bräunliche Farbe annahm; diess wurde so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nicht merklich mehr gefärbt wurde. Das Pulver

[wu]rde mit kochendem Wasser, kochender verdünnter Salzsäure, [war]mem Wasser, Alkohol und Aether gut ausgewaschen und [bei] 140° — 150° C. getrocknet; es fand sich keine wägbare [Qu]antität Asche und in 100 Th. der Substanz:

C = 45,73
H = 6,32
O = 47,95.

Eine andere Quantität, welche eben so erhalten, aber viel [län]ger, ungefähr 3 Wochen lang, mit einer verdünnten Natron[lösu]ng in einer Digestionswärme behandelt war, zog sich beim [Tro]cknen zu einer zusammenhängenden durchscheinenden Masse [zusa]mmen, welche gepulvert und bei 160° — 180° C. getrocknet [wu]rde. 0,056 Gr. Substanz gaben 0,002 Asche. In 100 Thei[le]n wurden gefunden:

C = 45,59
H = 6,57
O = 47,84.

Aus der braunen Natronlösung wurden durch Essigsäure nach [the]ilweiser Verdampfung braune Flocken abgeschieden; durch [A]mmoniak und essigsaures Blei entstand in der mit Essigsäure ge[sä]ttigten Natronlösung ein reichlicher weissgelber Niederschlag [e]iner Bleiverbindung.

Sowohl das Braunwerden der Natronlösung als das Gelbwer[de]n des Pulvers selbst und die Erhöhung des Kohlenstoffgehal[te]s nach dem Ausziehen mit heissem Natron, beweist hinlänglich, [d]ass durch diese Behandlung die Substanz zersetzt wurde. Ich [h]ielt es deswegen für nothwendig, ein anderes Mittel aufzusu[c]hen, um, wo möglich, die abgesetzte Materie (*afgezette stof; matière incrustante*) unzersetzt aufzulösen, während die reine [C]ellulose ungelöst und unverändert zurückbliebe; diess Mittel [g]laube ich durch die folgende Behandlungsart gefunden zu haben. [D]ie Pflanzentheile, aus welchen man die Cellulose und die Ab[s]atzmaterie bereiten will, pulverisire man mittelst einer Feile [m]öglichst fein und befreie dasselbe mit Hülfe eines feinen Siebes [v]on den gröbern Theilchen; man lasse sodann das Pulver einige [T]age lang in einer concentrirten kalten Kalilösung stehen, worauf [m]an nach dem Verdünnen mit Wasser das Pulver abfiltrirt und [e]ine geraume Zeit lang mit kochendem Wasser auswäscht; diese [O]peration wiederhole man einige Male, bis die Kalilösung dem Pul-

ver nichts mehr entzieht; man wasche sodann das Pulver l
mit Wasser aus, welches noch sehr viel von der Absatzma
auflöst, und darauf noch einige Male mit kochender starker E
säure, um die stickstoffhaltigen Substanzen zu entfernen;
wieder mit kochendem Wasser, mit kochendem Alkohol und
lich mit Aether, um das Fett aufzulösen. Um die Absatzma
rein zu erhalten, sättige man die Kalilösung mit Essigsäure
welcher Flüssigkeit dann, wenn sie nicht zu verdünnt ist,
einigen Stunden die abgesetzte Substanz sich grossentheil
dem Boden des Gefässes ansammelt, obgleich doch noch i
Etwas in der Auflösung zurückbleibt. Die so erhaltene abge
Substanz wird mit kaltem Wasser, welches nur sehr wenig d
auflöst, ausgewaschen, darauf mit kochender Essigsäure b
delt, um die stickstoffhaltigen Substanzen zu entfernen, und
lich mit kochendem Alkohol und Aether zur Abscheidung de
tes ausgezogen. Aus der vorher angeführten, mit Essigsäur
sättigten Kalilösung kann man noch durch Ammoniak und e
saures Blei die abgesetzte Substanz als Bleisalz niederschl
durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff
Verdampfen der Auflösung wird die Substanz wieder als P
ausgeschieden, welches Pulver dann wieder mit Essigsäure
kohol und Aether behandelt werden muss.

Diese Behandlungsweise gründet sich darauf, dass die
centrirte Kalilauge die Substanz stark auflockert und dadurc
schickt macht, durch das Kali und durch kochendes Wasse
welchem die abgesetzte Materie im freien Zustande leicht a
lich ist, besser angegriffen zu werden. Bei dieser Behan
mit Kali findet keine Zersetzung statt, in so weit ich habe b
ken können, da sowohl die Kalilösung ganz farblos wa
auch das Pulver selbst seine schneeweisse Farbe behalten
und auch die durch Essigsäure gefällte Substanz, so wi
durch die Zersetzung des Bleisalzes und Verdampfen der Fl
keit erhaltene Pulver, beide schneeweiss waren. Die starke
Kalilauge scheint dagegen beinahe nichts von der Cellulos
zulösen; dasselbe habe ich wahrgenommen bei der Untersu
der harten Schale der Wallnuss, deren Kalilösung gelb
der Pfirsichkerne, deren Lösung röthlich war u. s. w.,
rend dieselben bei Anwendung von Wärme, selbst durch
verdünnte Natronlösungen, immer braun wurden.

Sehr feines Pulver des Phytelephas wurde jetzt bei der ge-öhnlichen Temperatur mit Alkali behandelt, und zwar 4mal; de Behandlung währte 4 bis 7 Tage; darauf gab das Pulver chts Bemerkbares mehr an das Kali ab; das Pulver wurde nun i 140—150° C. getrocknet; die Analyse ergab in 100 Theilen:

			At.	Ber.
C	=	43,63	24	43,71
H	=	6,30	42	6,24
O	=	50,07	21	50,05.

Von der abgesetzten Substanz führe ich hier nur eine Analyse , nämlich von der Substanz, die durch Zersetzung des Bleisal-s, Verdampfung der Flüssigkeit und Behandlung des Resi-ums mit Wasser, Essigsäure, Alkohol und Aether erhalten ırde.

Sie wurde getrocknet bei 150—160°; die Aschebestim-ıng ergab in 0,117 Gr. 0,018 Gr. Asche, welche in Kieselerde s dem angewandten Kali bestand. In 100 Theilen wurden ge-nden:

C	=	44,08
H	=	5,93
O	=	49,99.

Dieser Stoff scheint eine neue Amylum-Sorte zu sein, da er ı einigen Eigenschaften sowohl von dem gewöhnlichen Amylum s von dem Inulin sich unterscheidet, obgleich er mit dieser mylum-Sorte in der procentischen Zusammensetzung übereinzu-immen scheint; er verdient also in hohem Grade unsere Auf-erksamkeit.

Aus unsern Versuchen ergiebt sich deutlich, dass das Pe-spermium des Phytelephas nicht, wie Hr. Payen sagt, aus einer Cellulose besteht, verunreinigt mit Albumin, zwei stick-stoffhaltigen Substanzen, Kieselerde, zwei fetten Körpern und alzen, sondern dass es ausser diesen, von welchen das Albu-in, die zwei stickstoffhaltigen Stoffe und die zwei Fette in usserst geringer Menge in demselben vorkommen, noch eine ab-esetzte Materie enthält, welche in ihrer procentischen Zusam-tensetzung sich sehr wenig von der Cellulose unterscheidet.

XXIX.
Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der harten Schalen der Früchte, einiger Pflanzenhäute und des Flachses.

Von

Dr. **E. H. v. Baumhauer.**

(*Scheikund. Onderzoek. II. Deel.* S. 194.)

Da Payen*) und P. F. H. Fromberg**) bei ihren Untersuchungen über die Cellulose besonders die weichsten und am wenigsten entwickelten Pflanzen oder Pflanzentheile gewählt haben, so schien es mir von nicht geringerem Werthe zu sein, *die* Pflanzentheile zu untersuchen, welche die festeste und am meisten entwickelte Structur aufzuweisen haben. Aus der Untersuchung der steinharten Samen des Phytelephas***) ersieht man, wie in diesen Samen die Cellulose sehr innig mit einer Mehlsorte, welche mit ihr in procentischer Zusammensetzung fast übereinstimmt, verbunden ist; ich habe jetzt die nicht minder harten Bekleidungen der Samen von *Cocos nucifera L.*, *Cocos lapidea L.*, *Amygdalus persica L.* und *Juglans regia L.* zum Gegenstande meiner Untersuchung gemacht, um wo möglich zu erforschen, von welcher Art die feste und innige Verbindung ist, welche die Cellulose mit den sogenannten *abgesetzten* Substanzen eingeht.

Wir lassen nun unsere chemischen Untersuchungen über diese harten Bekleidungen vorangehen, um zu sehen, ob durch dieselben die aufgestellte Frage beantwortet werden kann.

I. Die Schale der Frucht der *Cocos nucifera* wurde mittelst einer Feile sehr fein gepulvert und diess Pulver zur Entfernung der gröbern Theile durch ein sehr feines Sieb geschüttelt; dasselbe wurde mit Aether, Alkohol und kochendem Wasser ausgezogen, um das Fett, das Harz und die amylumartigen Substanzen abzuscheiden; diess Pulver wurde, nachdem es vorher bei

*) *Annales des Sciences naturelles, T. XI et XIV.*

**) *Scheikundige Onderzoek. Deel II.* S. 36.

***) Ebendas. S. 62.

20° C. in einem trocknen Luftstrome vollkommen getrocknet orden war, der organischen Analyse unterworfen *).

Es hinterliess 1,43 Proc. Asche und bestand in 100 Theilen ts:

C = 52,99
H = 5,88
O = 41,13.

In dieser Substanz war durch trockne Destillation und Bendlung des Destillates mit Kali, mittelst eines mit verdünnter ılzsäure befeuchteten Glasstabes, die Anwesenheit von Stickoff erkennbar.

Ein Theil des auf die beschriebene Art gereinigten Pulvers urde einige Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur der inwirkung einer verdünnten Natronlösung ausgesetzt; das Puler wurde darauf durch kochendes Wasser von der Natronlösung efreit, mit Essigsäure ausgezogen, auf's Neue mit kochenem Wasser, Alkohol und Aether behandelt und darauf bei 120° C. getrocknet. Die Analyse ergab in 100 Theilen:

C = 47,19
H = 6,09
O = 46,72.

Asche war in keiner wägbaren Menge vorhanden.

Das so behandelte Pulver wurde auf's Neue eine Woche lang bei einer Digestionswärme der Einwirkung einer schwachen Naronlösung ausgesetzt, auf die eben angegebene Weise gereinigt und bei 150° C. getrocknet. In 100 Theilen wurden gefunden:

C = 46,32
H = 6,01
O = 47,67.

Der andere Theil des mit Aether, Alkohol und Wasser behandelten Pulvers der Cocosnuss wurde ein paar Wochen lang in iner concentrirten Auflösung von kaustischem Kali bei der gewöhnlichen Temperatur aufbewahrt, darauf mittelst kalten und kochenden Wassers von der Kalilösung befreit, auf's Neue eben

*) Alle hier angeführten Analysen sind mit Anwendung des Kupferoxyds und von chlorsaurem Kali hinten in der Verbrennungsröhre angestellt worden; der Kaliapparat ist immer vorher mit Sauerstoff gesättigt worden.

so lange der Einwirkung des kaustischen Kali's ausgesetzt, dann mit kaltem Wasser, Essigsäure, kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und zuletzt bei 130° C. getrocknet.

Asche blieb nach dem Verbrennen 1 Proc. zurück; die Zusammensetzung wurde gefunden:

C = 46,27
H = 5,81
O = 47,92.

In der Hoffnung, die Substanz noch mehr reinigen zu können, wurde dieselbe in Wasser vertheilt und einem Strome von Chlorgas ausgesetzt; allmählig wurde die dunkelbraune Farbe in eine schneeweisse verwandelt; das Pulver wurde darauf lange Zeit mit kaltem und sodann mit kochendem Wasser behandelt, bis das Waschwasser auf salpetersaures Silber keine Reaction mehr zeigte. Um zu erfahren, ob das Pulver selbst auch Chlor chemisch oder mechanisch mit sich verbunden enthalte, wurde ein wenig Pulver mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd zersetzt; doch bildete sich keine wägbare Menge von Chlorsilber. Das Pulver wurde endlich noch mit Alkohol und Aether behandelt.

Beim Verbrennen hinterliess es 0,55 Proc. Asche. 100 Theile des bei 125° C. getrockneten Pulvers bestanden aus:

		I.	II.
C	=	43,72	43,73
H	=	6,14	6,08
O	=	50,14	50,19.

Was durch die verdünnte kalte und warme Auflösung des kaustischen Natrons war ausgezogen worden, wurde mittelst Essigsäure gefällt; das Präcipitat wurde abfiltrirt, mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgespült und bei 140° C. getrocknet.

Beim Verbrennen hinterliess es 4,45 Proc. Asche; 100 Theile bestanden aus:

C = 50,04
H = 5,81
O = 44,15.

Eben so wurde das durch die kalte Kalilösung Aufgelöste gefällt und behandelt, und bei 150° C. getrocknet.

Asche wurde gefunden = 6,38 Proc.*) und 100 Theile der Substanz bestanden aus:

C = 50,07
H = 5,81
O = 44,12.

II. Ein Stück Cocosnuss von der *Cocos lapidea* (der Nuss, welche gewöhnlich zu Drechslerarbeiten gebraucht wird) wurde, nachdem es fein gepulvert war, mit Aether, Alkohol und Wasser ausgezogen und bei 140° C. getrocknet.

Beim Verbrennen zeigten sich 0,22 Proc. Asche, und 100 Theile bestanden aus:

		I.	II.
C	=	52,27	52,15
H	=	5,87	5,73
O	=	41,86	42,12.

Dieses Pulver wurde ein paar Wochen lang der Einwirkung einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali bei der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt, darauf mit kochendem Wasser, Aether und Alkohol ausgewaschen und bei 140° C. getrocknet.

Es fanden sich an Asche 0,67 Proc.; 100 Th. bestanden aus:

C = 49,82
H = 6,01
O = 44,17.

Dieses Pulver wurde auf's Neue mit kaustischem Kali behandelt, mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und, nachdem es bei 140° C. getrocknet war, der organischen Analyse unterworfen.

Es enthielt 0,54 Proc. Asche, und 100 Th. der Substanz:

C = 49,81
H = 5,93
O = 44,26.

Das so behandelte Pulver wurde in Wasser vertheilt und der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt; nachdem es durch kochendes Wasser von all seinem Chlor befreit worden war, wurde es noch mit Alkohol und Aether behandelt und bei 140° getrock-

*) Der hohe Aschegehalt dieser beiden letzten Substanzen ist der Kieselsäure aus dem kaustischen Kali zuzuschreiben.

net. Das Pulver war schneeweiss, hinterliess beim Verbrennen 0,55 Proc. Asche und bestand in 100 Th. aus:

C = 44,19
H = 6,24
O = 49,57.

Das, was durch die kalte Kalilösung von dem Pulver war aufgelöst worden, wurde durch Essigsäure niedergeschlagen, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 140° getrocknet. Es hinterliess beim Verbrennen 1 Proc. Asche und hatte die procentische Zusammensetzung:

C = 52,15
H = 5,93
O = 41,92.

III. Der harte Kern der Pfirsichen wurde eben so in ein feines Pulver verwandelt, mit Aether, Alkohol, kochendem Wasser und Salzsäure ausgezogen und bei 140° C. getrocknet. Es fanden sich in demselben beim Verbrennen 0,19 Proc. Asche, und 100 Th. desselben bestanden aus:

C = 52,20
H = 5,83
O = 41,97.

Das Pulver wurde eben so wie das von den Cocosnüssen zweimal mit einer starken Kalilösung behandelt und auf dieselbe Weise ausgewaschen. Nach der ersten sowohl wie nach der zweiten Behandlung, welche jede länger als eine Woche gewährt hatte, wurde eine Analyse des Pulvers ausgeführt.

Es wurden in Nr. 1: 0,47 Proc. und in Nr. 2: 0,63 Proc. Asche und folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

		I.	II.
C	=	52,05	52,21
H	=	5,92	6,10
O	=	42,03	41,69.

Es geht aus diesen Resultaten hervor, dass in dem harten Kern der Pfirsichen die abgesetzte Materie so innig mit der Cellulose verbunden ist, dass selbst eine sehr concentrirte kaustische Kalilösung nicht im Stande ist, diese beiden Substanzen von einander zu trennen. Die Kalilösung hatte Etwas, aber nur wenig, von dem Pulver aufgelöst; diess wurde aus der Auflösung durch

ssigsäure niedergeschlagen, mit kochendem Wasser, Alkohol nd Aether ausgezogen und bei 140° C. getrocknet. Es fanden ich in demselben 3 Proc. Asche und in 100 Theilen:

C = 52,14
H = 5,80
O = 42,06.

Das Pulver wurde noch nach dieser zwiefachen Behandlung iit Kali der Einwirkung des Chlors ausgesetzt; doch wurde es urch dasselbe, wie es schien, nicht angegriffen.

IV. Die procentische Zusammensetzung des Pulvers der ge- öhnlichen Wallnussschale (*Juglans regia L.*), nachdem es mit .ether, Alkohol, kochendem Wasser und Salzsäure ausgezogen nd bei 140° C. getrocknet worden war, fand sich:

		I.	II.	III.
C	=	52,17	52,13	52,36
H	=	5,97	5,99	5,76
O	=	41,86	41,88	41,88.

Der Aschegehalt betrug 0,52 Proc.

Ausser diesen harten Pflanzentheilen wurden noch drei haut- rtige Pflanzentheile untersucht, nämlich: die Goldregenhaut *Cytisus Laburnum L.*), die Ulmenhaut (*Ulmus campestris D. C.*) ad die Tulpenhaut (*Liriodendron tulipifera L.*). Da diese drei autsorten auf gleiche Weise behandelt wurden, so mag es ge- igen, dieselbe hier nur einmal anzuführen.

Die Haut wurde mittelst einer Feile zu Pulver gerieben und it Hülfe eines Siebes die gröbern Theile abgeschieden; das Pul- er wurde mit Alkohol, kochendem Wasser, Salzsäure, kochen- em Wasser, Alkohol und Aether behandelt und dann bei 140° C. etrocknet.

Die Goldregenhaut hinterliess 0,23 Proc., die Ulmenhaut ,46 Proc. und die Tulpenhaut 0,22 Proc. Asche. Ihre pro- entische Zusammensetzung war:

		Goldregenhaut.	Ulmenhaut.	Tulpenhaut.
C	=	49,11	49,53	47,76
H	=	5,97	5,98	5,89
O	=	44,92	44,49	46,35.

Ein Theil des so behandelten Pulvers wurde der Einwirkung on Chlorgas ausgesetzt und darauf mit Salzsäure, kochendem Vasser, Alkohol und Aether ausgezogen. Die Goldregenhaut

und die Ulmenhaut hatten ihre braune Farbe nicht verloren u[illegible] die Tulpenhaut war aus dem Reinweissen etwas in's Gelbli[illegible] übergegangen; das Pulver wurde bei 160° C. getrocknet.

Das Pulver der Goldregenhaut hinterliess beim Verbren[illegible] 0,21 Proc., das der Ulmenhaut 0,3 Proc. und das der Tulpenh[illegible] 0,2 Proc. Asche. In 100 Theilen waren enthalten:

		Goldregenhaut.	Ulmenhaut.	Tulpenhaut.
C	=	45,84	46,74	45,00
H	=	5,84	5,73	5,80
O	=	48,32	47,53	49,20.

Ein anderer Theil des Hautpulvers wurde nach dem Auszie-hen mit Alkohol, kochendem Wasser, Salzsäure, kochende[m] Wasser, Alkohol und Aether 5 Tage lang in eine sehr concen-trirte Auflösung von kaustischem Kali gethan; sodann wurde [es] zuerst durch kaltes und darauf durch kochendes Wasser vom Ka[li] befreit und endlich der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt; die Hautsorten wurden alle durch diese Behandlung hellgel[b]. Nachdem das Pulver durch kaltes und darauf durch kochende[s] Wasser vom Chlor befreit war, wurde es noch mit Alkohol un[d] Aether ausgewaschen und bei 160° getrocknet.

Die Goldregenhaut hinterliess beim Verbrennen 1 Proc., di[e] Ulmenhaut 1 Proc. und die Tulpenhaut 1,2 Proc. Asche; in 100 Theilen enthielten sie:

		Goldregenhaut. a.	Goldregenhaut. b.	Ulmenhaut.	Tulpenhaut.
C	=	44,65	44,85	43,81	44,12
H	=	6,09	6,13	6,03	6,11
O	=	49,26	49,02	50,16	49,77.

Zuletzt wurde noch der gewöhnliche Flachs (*Linum usitatis-simum L.*) der Untersuchung unterworfen; derselbe ward, nach-dem er mit verdünnter Salzsäure und kochendem Wasser ausge-zogen war, bei 140° getrocknet.

Beim Verbrennen fand sich 1,05 Proc. Asche in demselben; die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

		I.	II.
C	=	44,85	45,44
H	=	6,30	6,50
O	=	48,85	48,06.

Der Flachs wurde nun mit starker Kalilauge und nach Entung derselben mit Chlorgas behandelt; an die Kalilauge gab ehr viel ab, welches durch Salzsäure herausgefällt werden ite; der Flachs war durch diese Behandlung schneeweiss geden und wurde noch mit Wasser, Alkohol und Aether ausigen und in einem trocknen Luftstrome bei 140° C. getrock-

Nach dem Verbrennen hinterliess er jetzt 0,4 Proc. Asche enthielt in 100 Theilen:

C	=	43,95
H	=	6,24
O	=	49,81.

Die Resultate dieser Versuche bestätigen vollkommen das, zuerst von Payen bemerkt worden ist, dass nämlich Pflanzenzellensubstanz in allen Pflanzen und allen Pflanzenen immer dieselbe Zusammensetzung besitzt, und dass die reichungen in der procentischen Zusammensetzung, welche bei der Untersuchung verschiedener Pflanzentheile findet, der Einmengung eines andern Stoffes in verschiedenen Vernissen oder auch von mehreren Stoffen zuzuschreiben ist, von chen das Zellengewebe durch die Behandlung mit starken ntien befreit werden kann. Durch die angeführten Analysen en wir zugleich die Formel der Cellulose bestätigt, nämlich:

$$C_{24} H_{42} O_{21}.$$

Nach dieser Formel berechnet, muss nämlich die Zusammenzung sein:

C_{24}	=	43,71
H_{42}	=	6,24
O_{21}	=	50,05.

Freilich ist der Kohlenstoffgehalt einiger dieser Stoffe noch as zu hoch und der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig, was och daraus erklärt werden muss, dass die Stoffe noch nicht länglich ausgezogen waren.

Die vorher aufgestellte Frage, welche die festeste und inste Verbindung sei, die die Cellulose mit der abgesetzten terie eingehe, ist aus den Resultaten unserer Versuche sehr icht zu beantworten; wir fanden nämlich, dass die chemische sammensetzung des Pulvers von der harten Bekleidung der

Pfirsichkerne durch eine wiederholte Behandlung mit einer sehr gesättigten Kalilösung durchaus nicht verändert wurde; wir fanden zugleich, dass die Zusammensetzung des Pulvers der Pfirsichkerne vollkommen übereinkomme mit den andern von uns untersuchten harten Bekleidungen sehr verschiedener Früchte, so dass wir diese Formel der innigsten Verbindung der Cellulose mit der abgesetzten Materie annehmen können: $C_{64} H_{88} O_{39}$.

Wir sahen nämlich, dass die procentische Zusammensetzung des Pulvers der harten Bekleidungen der Früchte, nachdem es mit Agentien ausgezogen war, welche nicht im Stande waren, weder die abgesetzte Materie noch die Cellulose anzugreifen, und nur dazu dienten, das Fett, das Harz und den Extractivstoff zu entfernen, folgende war:

	Cocos nucifera.	*Cocos lapidea.* I.	II.
C =	52,99	52,27	52,15
H =	5,88	5,87	5,73
O =	41,13	41,86	42,12.

Amygdalus persica, ausgezogen mit starkem Kali.

	I.	II.	III.
C =	52,20	52,05	52,21
H =	5,83	5,92	6,10
O =	41,97	42,03	41,69.

Juglans regia.

	I.	II.	III.	At.	Ber.
C =	52,17	52,13	52,36	64	52,38
H =	5,97	5,99	5,76	88	5,88
O =	41,86	41,88	41,88	39	41,74.

Es folgt ferner aus diesen Versuchen, dass in den verschiedenen Hautsorten die Cellulose mit verschiedenen Mengen der Absatzmaterie verbunden ist, in sofern man wenigstens annehmen kann, dass die Absatzmaterie in allen Hautsorten dieselbe und eine einfache Substanz ist; und zugleich sieht man, dass der Flachs sehr wenig von der Absatzmaterie enthält und also fast reine Cellulose ist. Obwohl wir auf sehr verschiedene Weise uns bemüht haben, diese Absatzmaterie zu isoliren, so ist es doch bis jetzt noch nicht gelungen, dieselbe rein zu erhalten;

was nämlich aus der starken Kalilauge durch Essigsäure niedergeschlagen wird, ist keineswegs reine Absatzmaterie, sondern ein Gemenge von aufgelöster Cellulose mit abgesetzter Materie, meistens in demselben Verhältniss wie in der Hautsorte, bevor dieselbe der Einwirkung der Kalilauge ausgesetzt wurde; bei Anwendung von andern Methoden haben wir meistens Zersetzungsproducte erhalten. Es lässt sich jedoch mit Wahrscheinlichkeit eine Formel für die Absatzmaterie berechnen, durch Abzug der Formel der Cellulose von der innigsten Verbindung der Cellulose mit der Absatzmaterie:

	C	H	O
Cellulose.	24	42	21
Harte Frucht	64	88	39
Incrustirende Substanz	C_{40}	H_{46}	O_{18}.

Die ausführlichen Untersuchungen, welche Fromberg über diesen Gegenstand angestellt hat, sind bereits oben S. 198 ff. mitgetheilt worden.

XXX.

Zusammensetzung des Getreidefuselöls.

Von

Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. I. Deel. S.* 296.)

Vor drei Jahren theilte ich in dem *Natuur- en Scheikundig Archief*, *Deel V. S.* 103 die Zusammensetzung des *Getreidefuselöls* mit; die von mir erhaltenen und damals veröffentlichten Resultate sind von Wöhler und Kolbe bestätigt worden (Ann. der Chemie u. Pharmacie, Jan. 1842. S. 53); sowohl das *Oleum vinicum* wie auch der Oenanthäther und die Oenanthsäure sind von ihnen in demselben gefunden worden. Ausser diesen Substanzen haben die genannten Herren noch in dem Fettkörper des Fuselöls Margarinsäure gefunden, und zwar in ansehnlicher Menge. Die Oenanthsäure wird nach den Versuchen von Liebig und Pelouze bei 31° fest; die Säure von Wöhler und Kolbe schmolz bei 30—40°. Es konnte also der Oenanthsäure noch

eine andere Säure beigemengt sein. Durch wiederholte Kry
lisation wurde eine Säure abgeschieden, welche bei 60° schm
also den Schmelzpunct der Margarinsäure hatte. Die Anal
zeigte ausserdem, dass dieselbe wirklich Margarinsäure war.

Die Annäherung in der Zusammensetzung der Oenanthsä
und der Margarinsäure mag es haben möglich machen kön
dass der von mir früher untersuchten Säure etwas Margarinsä
beigemengt war. Um dieses zu erforschen, wurde eine Qua
tät, welche ich später gesammelt hatte, auf Margarinsäure un
sucht. Bei einigen Destillationsproducten der Malzbrühe fand
keine Spur, in anderen eine grössere oder geringere, in ande
wirklich eine beträchtliche Menge Margarinsäure. Die Ursa
hiervon musste aufgesucht werden. In einigen Brennere
bekommt man sowohl viel mehr als auch ganz andere Fettsubst
zen als in anderen. Einer meiner Freunde aus Schiedam th
mir mit, „dass der reinste Branntwein gebrannt würde aus $\frac{2}{3}$
trocknetem, am liebsten Court'schem Roggen und $\frac{1}{3}$ Malz
Gerste; dass der Branntwein aus ungetrocknetem inländischen
anderem ausländischen Roggen nicht so frei von einiger Fet
keit zu erhalten ist und bei der Destillation der rohen Flüssig
mehr und ein weisseres Fett hinterlässt, während das bei der
stillation der rohen Masse aus dem besten getrockneten Rog
erhaltene Fett in geringerer Menge und braun-schwärzlich
färbt zurückbleibt."

Diejenigen, welche zu wissen verlangen, woher die Fett
stanz entstehe, müssen erst eine Analyse von Roggen und ge
zener Gerste unternehmen. Einhof, welcher Gerste anal
hat, spricht von keiner Fettsubstanz. Fourcroy und Vauq
lin melden, dass sie mittelst Alkohol aus Gerste 1 Proc. Fe
gezogen haben. Hierin mag das Getreideöl enthalten sein
oder ohne Margarin und Elaïn oder die Fettsäuren dersel
während der Oenanthäther und die Oenanthsäure beständige
ducte der Gährung sind. Im Roggen fand Einhof eben
keine Fettsubstanz. Es liegt also hier noch ein geräumiges
zur Untersuchung offen.

Ich habe die durch Wöhler und Kolbe bewiesene An
senheit der Margarinsäure in den Destillationsproducten der M
brühe bestätigt gefunden.

Schwierig jedoch konnte ich die Margarinsäure rein erha

nhängender Oenanthsäure. Ein Silbersalz gab mir für die
:

	At.	Margarinsäure ber.
C = 75,83	34	78,50
H = 12,03	66	12,44
O = 12,14	3	9,06.

lierbei war also noch eine Quantität Oenanthsäure beige-
t, deren Zusammensetzung ist:

C = 74,71 — H = 11,33 — O = 13,96.

urch wiederholte Krystallisation eines Bleisalzes aus Alko-
rhielt ich jedoch ein Bleisalz, welches in der Zusammen-
ıg sich sehr der der Margarinsäure näherte.

0,302 gaben 0,596 CO_2 und 0,240 Aq.

		At.	Margarinsaures Bleioxyd.
C	= 54,57	34	55,23
H	= 8,86	66	8,75
O	=	3	6,38
PbO	=	1	29,64.

ie Menge der der Oenanthsäure beigemengten Margarin-
war jedoch nicht so gross, dass dieselbe bei der Analyse
ttsauren Gemenges bemerkt werden konnte, welches aus
n früheren Analysen, besonders des Hydrats und des Bi-
ts, hervorgeht. Wöhler und Kolbe fanden fettsaure Ge-
e, welche bei 30—40° schmolzen. Der Schmelzpunct der
ıthsäure ist 31°; der der Margarinsäure 60°.

)ie Ursache des Unterschiedes zwischen den Versuchen von
ler und Kolbe und den meinigen ist vielleicht aus den
suchungen von Redtenbacher erklärlich. (Annalen der
ıacie, Juli 1840. S. 57.)

)ie Talgsäure nämlich (*Acidum stearicum*)

$$C_{68}\,H_{132}\,O_5 + 2\,H_2O,$$

Destillation zersetzt, bildet Margarinsäure, Margaron, ein
löl, Wasser und Kohlensäure:

	C	H	O
6 At. Margarinsäurehydrat	C_{204}	H_{408}	O_{24}
1 — Wasser		2	1
1 — Margaron	33	66	1
1 — Kohlensäure	1		2
Kohlenwasserstoff	34	68	
4 At. Stearinsäurehydrat	C_{272}	H_{544}	O_{28}.

Nachdem diese Thatsachen bekannt geworden sind, ist es natürlich, dieselben in Beziehung zu bringen zu den Destillationsproducten der Malzbrühe. Wenn die Stearinsäure in dem Getreide vorkäme, so müssten diese Producte nothwendig also während der Destillation gebildet werden.

Ich will hier nur beiläufig bemerken, dass eine Zersetzung der Oenanthsäure bei der Sublimation nicht unwahrscheinlich ist, da Liebig und Pelouze, so wie auch ich, viel mehr Wasserstoff bei der Analyse der sublimirten Säure erhalten haben, als die Formel angiebt.

Oenanthsäure.		Liebig u. Pelouze.		M.			Margarinsäurehydrat.
At.	Ber.	I.	II. *)	I.	II.	III.	
C_{14}	= 74,71	74,32	75,01	74,48	74,03		75,92
H_{26}	= 11,33	12,25	12,17	11,95	11,52	11,86	12,39
O_2	= 13,96	13,43	12,82	13,57	14,45		11,69.

Diese Verschiedenheit im Wasserstoffgehalte ist grösser, als sie sein darf, und sie lässt sich auf keine andere Weise erklären, als durch eine Veränderung der Substanz selbst bei der Sublimation, eine Veränderung wahrscheinlich in Margarinsäure.

Endlich kann hiermit noch das Unbeständige der Zusammensetzung der Salze der Oenanthsäure in Verbindung gesetzt werden, Salze, für welche weder Liebig und Pelouze, noch ich constante Verhältnisse der Bestandtheile haben erhalten können.

Es ergiebt sich also hieraus, dass es von grossem Gewichte für die Kenntniss der Oenanthsäure ist, die Sublimationsproducte dieser Säure zu untersuchen und zu erforschen, ob das Vermuthete gegründet ist, dass nämlich die Oenanthsäure durch die Sublimation in Margarinsäure verändert werden kann, und dass die Margarinsäure, welche der Oenanthsäure aus den Branntweinbrennereien beigemengt ist, ein Zersetzungsproduct der Oenanthsäure ist, und endlich, dass die Menge der in der Oenanthsäure vorhandenen Margarinsäure abhängig ist von den Umständen, unter welchen die Destillation geschehen ist.

Ich habe die Vermuthung hinsichtlich der möglichen Umänderung in Margarinsäure bei der Oenanthsäure der Malzbrühe besti-

*) In Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 580 befindet sich ein Druckfehler im Sauerstoff, es steht 13,81 statt 12,82.

t gefunden, welche in der That durch wiederholte Sublimation Margarinsäure umgewandelt wird, in eine Säure, welche sohl dieselbe Zusammensetzung wie jene hat, als auch dasselbe omgewicht, und die das eigenthümliche gallertartige Natronsalz fert, welches Liebig und Pelouze gerade auch bei der nanthsäure erhalten haben.

Um jedoch einen vollkommen reinen Beweis von dieser Umadlung der Oenanthsäure in Margarinsäure zu liefern, ist es thwendig, sich der französischen Malzbrühe zu bedienen. Ich habe ch bemüht, diese zu erhalten, aber es ist mir bis jetzt noch nicht glückt. Ich theile nur vorläufig diese Versuche mit und werde iter auf diesen Gegenstand zurückkommen, wenn ich eine hingliche Menge der zu der Untersuchung nöthigen Substanz rde erhalten haben.

XXXI.

eber die Bereitung und Zusammensetzung eines uen Amids, erhalten durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Oele und Fette.

Von

Boullay.

(*Compt. rend.* *XVII.* *No.* 26. 26. *Dec.* 1843.)

Die Wirkung des Ammoniaks auf die Oele und die Fette mmt nicht überein mit derjenigen, welche diese Körper durch andern Alkalien, wie das Kali, Natron u. s. w., erleiden. Sie terscheidet sich nämlich wesentlich durch die Natur und die genschaften ihrer Producte, unter welchen man, ausser den gentlich sogen. Ammoniakseifen, eine eigenthümliche Substanz terscheidet, die immer in sehr grosser Menge vorhanden ist.

Die Ammoniakseife erhält man sowohl dadurch, dass man ien Strom von Ammoniakgas in Olivenöl oder in das Fett hinleitet, als auch durch Vermischung der fetten Körper mit in kohol aufgelöstem Ammoniak, oder einfach mit wässerigem nmoniak, und dass man diese Mischung sodann mehrere Jahre ng sich selbst überlässt.

Ihre Reaction ist alkalisch, aber diese Eigenschaft verliert ch, wenn man dieselbe einer Temperatur von 30° aussetzt,

so lange bis der Ammoniakgeruch völlig verschwunden ist. D
Masse reagirt dann sauer.

Durch Behandlung mit kochendem Wasser lässt sich d
Ammoniakseife darin aufrühren, ohne jedoch sich aufzulös
Beim Erkalten sammelt sich der grösste Theil derselben auf d
Oberfläche, während die Flüssigkeit Glycerin, eine färbende Su
stanz und eine eigenthümliche, durch essigsaures Blei und s
petersaures Silber, aber nicht durch Kalk oder Baryt fällb
Säure aufgelöst enthält. Diese Säure befindet sich in der Au
lösung in dem Zustande eines basischen Ammoniaksalzes.

Die an der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelte Su
stanz scheidet bei der Auflösung in kochendem Alkohol ein
weissen, krystallinischen und vollkommen neutralen Körper a
Die alkoholische Mutterlauge enthält noch eine geringe Mas
an Margarin- und Oleïnsäure.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte, geschm
zene und im Wasserbade getrocknete krystallinische Subst
hat bei der Analyse folgende Resultate geliefert:

	Wasser.	Kohlensäure.
A. 0,761 der Substanz gaben	0,895	2,112
B. 0,792 — — —	0,9195	2,202.

Stickstoffbestimmungen.

	Cubikcentimeter.	Temperat.	Baromet
A. 0,470 der Substanz	21,5	12,5	0,751
B. 0,450 — —	20,5	12,8	0,750

woraus, in 100 Theilen ausgedrückt, Folgendes sich ergiebt:

	A.	B.	Berechnet.
Wasserstoff	13,05	12,88	13,0
Kohlenstoff	75,68	75,81	75,8
Stickstoff	5,33	5,31	5,2
Sauerstoff	5,94	6,00	6,0
	100,00	100,00	100,0.

Die durch die Analyse gefundenen Resultate stimmen vo
kommen mit der Formel überein:

$$C_{34}\,H_{33}\,O_2\,(NH_2),$$

welche das Margaramid darstellt, das heisst das wasserfreie m
garinsaure Ammoniak, weniger 1 Aequivalent Wasser, welch
aus der Verbindung selbst ausgeschieden ist.

Das Margaramid ist eine weisse, feste, an der Luft unver-lerliche, vollkommen neutrale Substanz, in Wasser unlöslich, Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, leicht löslich. se Auflösungen scheiden beim Erkalten einen Theil des auf-lösten Körpers ab unter der Form von Nadeln, von Warzen er von weissen durchscheinenden Platten. Das Margaramid milzt bei ungefähr 60° und brennt, wie die Fettsubstanzen, t einer russigen Flamme, ohne Kohle zu hinterlassen.

Die wässerigen Auflösungen von Kali, Natron, Kalk, Baryt rken nur auf dasselbe, wenn sie concentrirt und kochend ange-adt werden; es entwickelt sich sodann Ammoniak und es bleibt Salz zurück, welches alle Charaktere einer wirklichen Seife t. Was die Säuren betrifft, so wirken diese auch nur bei em bestimmten Grade von Concentration auf dasselbe, und in Wärme kräftiger als in der Kälte.

Die Mehrzahl der nicht flüchtigen Oele ist fähig, unter dem flusse des Ammoniaks dieselbe Art von Umwandlung zu erlei-n; so das Oel der süssen Mandeln, das Rüböl, das Nussöl, inöl, das Oel des weissen Mohns und das Ricinusöl, welches h durch die Heftigkeit und die eigenthümliche Art der Einwir-ng von den anderen unterscheidet.

Die flüchtigen Oele erleiden durch das Ammoniak eine ähn-e Einwirkung; man kennt schon einige Wirkungen dieses kali's auf das Zimmt- und das Nelkenöl, welche von Bonastre rst beobachtet und später von Dumas bestätigt worden sind, wie auch die Resultate, welche Dumas und Pelouze bei der tersuchung des flüchtigen Senföls und des Oels der bittern ndeln, und Cahours bei derjenigen des Cumin-, Zimmtöls und Oels der Gaultheria erhielten.

Das *Margaramid* ist das erste künstliche Amid, welches aus ten Substanzen bereitet worden ist; die Bildung desselben er-ärt sich nach einer vor mehreren Jahren von Dumas aufgestell-n Theorie über die natürlichen aus den Pflanzen ausgezogenen mide, gleich wie über die organischen Alkalien, welche durch e Einwirkung des Ammoniaks auf die bei ihrer Entstehung prä-existirenden Säuren gebildet werden und wahrscheinlich zum össten Theile den vegetabilischen Oelen angehören.

XXXII.
Ueber Statuen- und Bild-Bronze.

Versuche
von
C. Hoffmann.

(In den Jahren 1843 und 1844 in Berlin ausgeführt.)

Man hat in neuerer Zeit an mehreren Orten für die Anw dung des Eisens statt der Bronze zu Statuen und anderen Ku denkmälern viel gesprochen, aber es hat diese Verfechtung Eisens sich nicht Bahn für die praktische Ausführung bred können, und es wird auch, so lange man nicht einen vollkom sichern Schutz gegen die Oxydation des Eisens aufgefunden l der zugleich nur in einem sehr dünnen, die Form des Kunstwe selbst in den feineren Nüancen nicht verdeckenden Ueberzug stehen müsste, das Eisen nimmermehr die Bronze verdräng Für Kunstsachen, welche, in bedeckten Räumen aufgestellt, ge den Einfluss der wechselnden Witterung geschützt sind, immerhin das Eisen benützt werden; dagegen wird für Ku denkmäler, die im Freien stehend Jahrtausenden trotzen und Andenken von Handlungen, wie den Ruhm und die Stufe, welcher die Kunst bei ihrer Errichtung stand, auf die spät Nachwelt übertragen sollen, immer die *Bronze* gewählt wei müssen, weil nur sie allein das Kunstwerk gegen die Zerstö gen durch den Einfluss der Zeit mit Sicherheit schützt. haben Gelegenheit gehabt, Kunstwerke der neueren Zeit, mit grössten Sorgfalt in Eisen ausgeführt, nachdem sie nur kurze im Freien gestanden, zu sehen, und uns überzeugt, welche fallende Veränderungen und Verwüstungen die Witterung d hervorgebracht; wir haben andere Werke der Art gefun welche zwar wenig durch Oxydation gelitten hatten, bei de aber von Hause aus eine gewaltige Lage von Oelfarbe aufg gen war, wodurch diese Kunstwerke ein wahrhaft vandalis Ansehen erhielten; und wir sind dadurch auf's Neue bes worden in der längst gekannten Erfahrung, dass nur die Br für bedeutende Kunstdenkmäler ein geeignetes Material ist.

Freilich stellt sich der Anwendung dieses Materials oft Kostenpunct bedenklich entgegen; aber für Denkmäler, we

Jahrtausenden trotzen sollen, und diess muss man von allen öffentlichen Denkmälern verlangen, sollte die Rücksicht auf ihre gute Erhaltung allen anderen voranstehen; wenn dabei eine Ersparung am Kostenaufwand gerechtfertigt sein soll, so darf solche doch nie die Dauerhaftigkeit und Güte des Materials beeinträchtigen, und um in dieser Richtung das leisten zu können, was der Natur der Sache nach möglich ist, schien es uns Bedürfniss, die Eigenschaften der Statuenbronze möglichst genau zu untersuchen und uns über ihre Zusammensetzung ein klares Bild zu verschaffen. Wir haben zu diesem Behufe mehrfache Untersuchungen und Versuche angestellt, welche in ihren Resultaten ganz geeignet sind, über das Wesen und die Natur der Statuenbronze wichtige Aufschlüsse zu geben und dem Kunstgiesser für sein Fach manchen wesentlichen Fingerzeig zu ertheilen, und wir stehen nicht an, unsere Erfahrungen hiermit dem grösseren Publicum zur beliebigen Benutzung vorzulegen.

Die Forderungen, welche man an eine gute Statuen- und Bild-Bronze macht, sind je nach dem Zwecke, für welchen die Bronze benutzt werden soll, verschieden, und in der That muss auch die Bronze für zu prägende Medaillen eine andere sein als für Gusswerke, und bei diesen wieder anders, beabsichtigt man das Kunstwerk zu vergolden, als für dasjenige, welches ohne weitere Bedeckung stehen soll; ferner ist für Bronzearbeiten, die auf Blech gestanzt oder getrieben werden sollen, abermals eine andere Legirung nöthig u. s. f. Es ergiebt sich daraus, wie durch die Anforderungen die Legirungs-Verhältnisse bedingt werden, und in der That haben sich auch durch die Erfahrung für alle diese verschiedenen Zwecke passende Mengungen herausgestellt, die zum Theil bisher von einzelnen Künstlern als besondere Geheimnisse betrachtet wurden, zu deren Mittheilung man nur mit Mühe und nicht ohne Opfer gelangen konnte. Wir beschäftigen uns zunächst mit den Untersuchungen derjenigen Bronze, welche zum Guss grosser Statuen dienen soll, und haben uns bemüht, aus den Forderungen, die man an eine solche Legirung macht, ihre Zusammensetzung auf rationellem Wege herzuleiten, um einen Halt für dergleichen Arbeiten zu gewinnen, der überall ausreicht und den Giesskünstler nie ohne Rath lässt, wenn er den Gegenstand selbst vollständig aufgefasst und verarbeitet hat.

An eine Bronze, welche für den grossen Statuenguss nutzb sein soll, macht man allgemein nachstehende Forderungen:

1) Sie soll eine dem Zweck entsprechende Farbe haben. M hält ein *röthliches Gelb* für die beste.
2) Ihre Bearbeitung durch Feile und Meissel muss leicht u sicher ausführbar sein, um ein gutes Ciseliren der Gu stücke zu gestatten.
3) Sie soll beim Schmelzen dünnflüssig genug werden, da sie alle, selbst die feinsten Vertiefungen der Form vo ständig ausfüllt und das Kunstwerk im Guss möglichst sch wiedergiebt.
4) Bei dem nöthigen Härtegrad muss sie dennoch Zähigk genug besitzen, um selbst ziemlich gewaltsamen Behandlu gen zu widerstehen; es beruht darauf ihre Dauerhaftigk und die gute Erhaltung des Kunstwerkes für lange Zeit
5) Endlich soll die Bronze eine hinlängliche Empfänglichk für die Annahme einer schönen grünen Farbe durch soli Anätzen etc. besitzen. (Die sogenannte antike Pati *patine antique*, *patine verte* etc.)

Wenn man diese Forderungen einzeln in's Auge fasst, kann man solche bei ganz verschiedenen Legirungen aus Kupf Zinn und Zink vollständig und gut erfüllen; alle vereint aber ei und derselben Legirung zu geben, ist schwieriger und denn die Aufgabe für die Ermittelung einer guten Statuenbronze.

Die *erste Forderung*, einer *röthlich-gelben Farbe*, errei man vollständig durch eine Verbindung von *Kupfer* mit *Zinn*, zwar, wenn man dem Kupfer von 15 bis abwärts zu 6 P Zinn zusetzt; die rothe Farbe tritt dabei mit Abnahme des Zi gehaltes immer intensiver hervor, dagegen nimmt die Härte Legirung bei Verminderung des Zinngehaltes regelmässig während die Legirung an Zähigkeit gewinnt. Alle Kupfer-Zi Verbindungen in den oben angegebenen Grenzen des Zinngeha bestehen aus einem mechanischem Gemenge von mindestens z Kupfer-Zinn-Verbindungen, wovon die eine ganz entschieden chemische Verbindung von $61\frac{3}{4}$ Theilen Kupfer und $38\frac{1}{4}$ The Zinn ist, eine stark bläuliche Färbung hat, einen krystallinisc Bruch und sehr bedeutende Härte ohne sonderliche Zusamm hangsfestigkeit besitzt. Die andere Verbindung scheint ebenf

e chemische zu sein und besteht nahe aus $95\frac{1}{4}$ Kupfer, $4\frac{3}{4}$ Zinn, eine hochgelbe, fast goldartige Färbung mit einem Stich in's the, einen feinkörnigen Bruch mit zackiger Fläche und grosse higkeit und Dehnsamkeit. Die erste (*harte*) Verbindung beht genau aus 3 Atomgewichten Kupfer und 1 Atomgewicht m; die zweite (*zähe*) Verbindung enthält 30—40 Atomgechte Kupfer und 1 Atomgewicht Zinn. Diese Verbindungen a Kupfer und Zinn sind für die Natur der Kupfer-Zinn-Legigen von grosser Wichtigkeit, indem beide vereint die Cohäns-Eigenschaften der Legirungen bedingen, wobei man die e als den Repräsentanten der *Härte*, die andere als den Repräsanten der *Zähigkeit* ansehen muss, und es ist begreiflich, dass Cohäsions-Eigenschaften einer Kupfer-Zinn-Legirung um so elmässiger und gleichförmiger hervortreten müssen, je gleichsiger die Vertheilung jener beiden Elemente (der harten und en Verbindung) in der Legirung ist. Leider influiren aber die Vertheilung der harten Verbindung in den Kupfer-Zinnirungen so mancherlei Umstände, deren Beseitigung beim s niemals ganz möglich ist, so dass man auf eine gleichförmige theilung der Elemente in dem ganzen Gussstücke niemals hnen kann; besonders intensiv auf diese Vertheilung wirkt Art der Abkühlung des Gusses, welche einmal von der Tematur der Luft, weiter aber noch ganz besonders von den aensionen des Gussstücks und von der Art des Formmaterials l seiner Wärmeleitungsfähigkeit bedingt wird, so dass besons bei den Gussstücken, welche in den Dimensionen ihrer einhen Theile grosse Verschiedenheit haben, die Härte und Zähig an verschiedenen Stellen auf die mannigfaltigste Weise ndirt vorkommen kann. Diese Eigenthümlichkeiten der Kupfern-Legirungen machen sie für den Statuenguss durchaus ungekkt, weil man immer darauf gefasst sein muss, einzelne Stellen dem Gussstück zu erhalten, welche für die Bearbeitung des lirens zu hart oder zu weich sind, weil ferner nur bei sehr hnlichem Zinngehalt die Legirung dünnflüssig genug ist, um feinen Vertiefungen der Form scharf auszufüllen, bei solchem ngehalte aber die Härte der Legirung durchaus für jede weire Bearbeitung zu gross wird, und weil endlich alle Kupferm-Verbindungen nicht empfänglich genug für die Annahme r schönen *patine antique* sind.

Der *zweiten Forderung*, *leichte und sichere Bearbeitun*
Feile und Meissel, entsprechen alle Legirungen aus *Kupfer*
Zink, so lange der Zinkgehalt nicht die Grenzen von 5—25 l
übersteigt; diese Legirungen bilden durchweg eine sehr gl
förmige Verbindung, welche durch die Einflüsse der Al
lung etc. wenig oder gar nicht gestört wird; doch haben sie n
besonders bei geringem Zinkgehalt, etwas zu wenig *Härte*
dass beim Ciseliren die feinen Partien nicht gut unterm M
stehen bleiben. Die Farbe der Kupfer-Zink-Legirungen
sich allgemein zum *Hellgelben* (Citronengelb — Messinggelb
hin, und wenn auch einige röthlich gefärbte Legirungen
kommen, so sind diese entweder sehr *kupferreich* und dan
geringer, immer für die Statuenbronze nicht ausreichender H
oder sehr *zinkreich* und dann so hart, dass sie eine Bearbe
mit Meissel oder Feile durchaus nicht vertragen, auch an sic
sehr geringe Haltbarkeit besitzen. In Bezug auf die gute
füllung der Form leisten diejenigen Kupfer-Zink-Verbindu
welche in den oben angegebenen Grenzen 5—25 Proc. Zink
halten, ebenfalls noch nicht das, was man von einer St
bronze verlangt, da ein für diesen Zweck hinreichender Gra
Dünnflüssigkeit erst bei den zu harten Legirungen von
höherem Zinkgehalt eintritt; dagegen sind alle Kupfer-Zink-
rungen für die Annahme einer schönen *patine antique* seh
pfänglich.

Die 3., 4. *und* 5. *Forderung*, nämlich: *hinlängliche*
flüssigkeit, um die Form gut zu füllen, *ausreichende Härte*
Dauerhaftigkeit und *Empfänglichkeit* für die *Annahme*
schönen grünen Farbe durch solides Anätzen, sind in de
trachtungen über die ersten beiden Forderungen bereit
abgehandelt, und man ersieht daraus hinlänglich, dass
eine reine Kupfer-Zinn-Legirung, noch eine reine Kupfer-
Verbindung den Ansprüchen an eine gute Statuenbronze ge
kann; es ergiebt sich daraus aber eben so entschieden, das
dieser Verbindungen immer einige der geforderten Eigensch
in hinreichender Intensität besitzt, und man wird ganz e
darauf geführt, eine gute Statuenbronze in einer Vereinigun
Kupferzinn- mit Kupferzink-Verbindungen aufzusuchen.

Wenn man die vorstehenden Betrachtungen über die Ku
Zink-Legirungen näher in's Auge fasst, so ergiebt sich d

solche wegen ihres gleichförmigen Gefüges und hauptsächlich
en ihrer Unempfänglichkeit gegen die nachtheiligen Einflüsse
verschiedenartigen Abkühlung des Gussstücks, für Bronze
Statuenguss offenbar die beste Grundlage bilden werden, und
man sein Augenmerk nur darauf zu richten hat, die noch feh-
en Eigenschaften (besonders Härte und gute Füllung der
) ihr beizubringen; es geht aber eben so deutlich aus jenen
ıchtungen hervor, dass ein Zusatz von Zinn oder noch besser
ler harten (die Härte repräsentirenden) Legirung aus Kupfer
Zinn jene fehlenden Eigenschaften wohl zu ertheilen im
le sein werde. Diess Alles wohl erwogen, wurde der Weg,
ıen wir zur Ermittelung der Bestandtheile für eine gute Sta-
ıronze einzuschlagen hatten, ziemlich bestimmt vorgezeich-
und wir haben ihn in der That auch mit glücklichem Erfolge
schlagen und sind zu guten und brauchbaren Resultaten
ıgt.

Die Versuche, welche über die Bildung einer brauchbaren
ze für den Statuenguss gemacht wurden, bestanden zunächst
, dass man Kupfer-Zink-Legirungen herstellte und zwar mit
hiedenen quantitativen Zusammensetzungen, immer aber in
renzen, welche für den vorliegenden Zweck noch Aussicht
Erfolg darboten; wir haben dabei zugleich auch immer den
ie Praxis nicht unwichtigen Kostenpunct im Auge behalten
ınd deshalb bis zu den äussersten Grenzen der anzuwenden-
Zinkquantität geschritten. Den auf diese Weise erhaltenen
er-Zink-Legirungen haben wir hierauf Zinn procentweise
ıetzt und die so erhaltenen neuen Verbindungen als Statuen-
ze angesehen und sie in dieser Richtung auf ihre Brauchbar-
ür den in Rede stehenden Zweck untersucht; es mussten sich
liesem Wege nicht allein die brauchbaren Legirungen an
sondern auch die Relationen zwischen den Beimengungen
Zink und Zinn zum Kupfer, auf die Eigenschaften der Bronze
gen, herausstellen, wenn überhaupt dergleichen Beziehungen
anden wären.

In dieser Art sind nun 7 Kupfer-Zink-Legirungen zum Versuch
gen worden, deren Zusammensetzung nachstehende Tabelle
ıbt:

Tabelle I.

Laufende Nummer.	Verhältniss der Elemente in Procenten.		nach Atomgewichten.	
	Kupfer.	Zink.	Kupfer.	Zink.
1	87,29	12,71	7	1
2	85,48	14,52	6	1
3	83,07	16,93	5	1
4	79,70	20,30	4	1
5	74,64	25,36	3	1
6	71,04	28,96	5	2
7	66,25	33,75	2	1.

Aus diesen 7 Kupfer-Zink-Verbindungen wurden nun Bronze-Legirungen gebildet, indem man zunächst aus derselben zwei Legirungen darstellte, wovon die eine 1 Pr die andere 5 Procent Zinn enthielt, und es entstanden da nachstehende 14 Bronze-Legirungen.

Tabelle II.

Laufende Nummer.	Mengungsverhältniss in Procenten.		
	Kupfer.	Zink.	Zinn.
1 a	86,42	12,58	1,00
1 b	82,93	12,07	5,00
2 a	84,63	14,37	1,00
2 b	81,21	13,79	5,00
3 a	82,24	16,76	1,00
3 b	78,92	16,08	5,00
4 a	78,90	20,10	1,00
4 b	75,71	19,29	5,00
5 a	73,89	25,11	1,00
5 b	70,91	24,09	5,00
6 a	70,33	28,67	1,00
6 b	67,49	27,51	5,00
7 a	65,59	33,41	1,00
7 b	62,94	32,06	5,00.

Bezeichnen wir die Kupfer-Zink-Legirungen der Tab allgemein mit Kz. und setzen die in jener Tabelle ihnen zuko

›n Nummern bei, so übersehen wir leicht, dass die vorstehenden
ł Legirungen, auf die Tabelle I bezogen, auch auf folgende
'eise dargestellt werden können:

Tabelle III.

Legirung	1 a	besteht	aus	99	Kz.	Nr.	1	und	1	Zinn.
—	1 b	—	—	95	—	—	1	—	5	—
—	2 a	—	—	99	—	—	2	—	1	—
—	2 b	—	—	95	—	—	2	—	5	—
—	3 a	—	—	99	—	—	3	—	1	—
—	3 b	—	—	95	—	—	3	—	5	—
—	4 a	—	—	99	—	—	4	—	1	—
—	4 b	—	—	95	—	—	4	—	5	—
—	5 a	—	—	99	—	—	5	—	1	—
—	5 b	—	—	91	—	—	5	—	5	—
—	6 a	—	—	99	—	—	6	—	1	—
—	6 b	—	—	95	—	—	6	—	5	—
—	7 a	—	—	99	—	—	7	—	1	—
—	7 b	—	—	95	—	—	7	—	5	—

Die Tabelle III giebt die Idee, welche der Fortsetzung der
rsuche zum Grunde lag, scharf genug an, sie lässt sich in fol-
ıder Weise mit Worten ausdrücken:

> Wir wollten untersuchen, ob die in Tabelle I enthaltenen Kupfer-Zink-Legirungen durch Zusatz von Zinn in eine brauchbare Statuen-Bronze umzuwandeln sind, und nahmen vorläufig als äusserste Grenzen für die beizumengende Zinnquantität 1 Proc. im Minimum und 5 Proc. im Maximum an.

Mit allen 14 Legirungen der Tabellen II und III wurden
tersuchungen angestellt, welche sich auf die zu Eingang dieser
handlung aufgestellten 5 Hauptforderungen an eine gute Sta-
:n-Bronze bezogen, und dabei folgende Resultate erhalten:

Tabelle IV.

Nr. der Legirung.	Verhalten der Legirung in Bezug auf				
	die Farbe.	die Bearbeitung beim Ciseliren.	das scharfe Ausfüllen der Form.	die Haltbarkeit.	die Annahme d. patine antique.
1 a	gelbroth	sehr weich	ziemlich	gut	gut
1 b	rothgelb	fast zu hart	ziemlich gut	gut	gut
2 a	gelbroth	weich	ziemlich gut	gut	gut
2 b	rothgelb	ziemlich hart	gut	gut	gut
3 a	gelbröthlich	zu weich	gut	gut	gut
3 b	gelbroth	ziemlich gut	gut	gut	gut
4 a	gelb	ziemlich gut	gut	gut	gut
4 b	gelbröthlich	hart	gut	ziemlich gut	gut
5 a	fast hellgelb	ziemlich	recht gut	ziemlich gut	gut
5 b	gelb mit schwachem Stich in's Rothe	zu hart	recht gut	ziemlich	gut
6 a	hellgelb	ziemlich	recht gut	nicht sonderlich	gut
6 b	gelb mit schwachem Stich in's Rothe	zu hart	recht gut	fast nicht hinreichend	gut
7 a	sehr hellgelb	fast zu hart	recht gut	ziemlich gering	gut
7 b	hellgelb mit sehr schwachem Stich in's Rothe	sehr hart	recht gut	nicht hinreichend	gut

Die *patine antique* wurde dadurch hervorgebracht, dass man die Legirungen an einer Stelle rein feilte und dann mit einer Auflösung von:

$4\frac{1}{2}$ Salmiak,
1 Sauerkleesalz in
$94\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen destillirtem Essig

wiederholt bestrich, bis sich eine schöne grüne Decke bildete.

Ausser den in Tabelle IV angegebenen Untersuchungen stellten wir auch noch genaue Beobachtungen der Bruchflächen und der aus dem Metall erhaltenen Feilspäne mit starken Vergrösserungen an und fanden, dass sich bei allen Legirungen eine bläuliche krystallinische Verbindung ziemlich gleichförmig eingesprengt befand, die wir mit Bestimmtheit für die Eingangs dieser Abhandlung angegebene harte Kupfer-Zinn-Verbindung von 3 Atomgewichten Kupfer und 1 Atomgewicht Zinn erkannten; diese Erscheinung, welche ohne Ausnahme bei allen 14 Legirungen wiederkehrte, sprach für die Ansicht, dass sich beim Zusetzen des Zinns und Zinks zum Kupfer mindestens 2 Verbindungen bildeten, wovon die eine jene harte Kupfer-Zinn-Verbindung ist, die andere aber wahrscheinlich nur aus Kupfer und Zink besteht, und dass die Bronze ein Gemenge aus diesen Verbindungen sei; man hatte dadurch einen Fingerzeig über die wahrscheinliche Construction der Bronze erhalten.

Wenn man die Resultate in der Tabelle IV näher in's Auge fasst, so sind in der That *zwei* Puncte mit Gewissheit darin zu erkennen, welche Aufschluss über die Grenzen der Zinnbeimengung zu der Kupfer-Zink-Verbindung für die Bildung einer brauchbaren Statuen-Bronze geben, nämlich:

1) Dass durchweg die angenommenen Grenzen von 1 bis 5 Procent zu weit gesteckt waren, oder mit anderen Worten, dass 1 Procent Zinn zu wenig, 5 Procent Zinn aber zu viel sind.

2) Dass Zink und Zinn in Bezug auf die Modificationen, welche sie den Eigenschaften der Legirung geben, ihrer Quantität nach in umgekehrtem Verhältnisse stehen, d. h. dass bei Zunahme des Zinkgehaltes der Zinnzusatz vermindert werden muss.

Alle Beobachtungen und Untersuchungen zusammengenommen führten uns darauf, die Versuche über die Bildung einer guten Statuenbronze in der Art fortzusetzen, dass man zunächst wieder Legirungen von Kupfer und Zink bildete, wie diess in der Tabelle I angegeben worden, ferner eine Legirung von Kupfer und Zinn, bestehend aus 3 Atomgewichten Kupfer und 1 Atomgewicht Zinn, oder in 100 Theilen aus $61\frac{3}{4}$ Kupfer und $38\frac{1}{4}$ Zinn darstellte und von dieser letzten Legirung den Kupfer-Zink-Verbindungen procentweise so viel zusetzte, dass der eigentliche

Zinngehalt der Legirung immer über 1 Procent betrug, aber nie 5 Procent erreichte, wobei auch der oben angeführte zweite Punct bei den sehr zinkreichen Verbindungen, den Gehalt an Zinn zu vermindern, fest im Auge behalten wurde. Die nach solchen Principien gebildeten zahlreichen Legirungen ergaben als äussere Grenzpuncte für eine brauchbare Statuenbronze nachstehende Zusammensetzungen.

1) Die am *stärksten rothgelb gefärbte* (sehr kupferreiche, mithin auch theuerste, doch schöne) Statuenbronze erhält man aus:

$88\frac{3}{4}$ Theilen Kupfer-Zink-Verbindung Nr. 1 der Tabelle I, bestehend aus 7 Atomgewichten Kupfer und 1 Atomgewicht Zink, oder in 100 Theilen aus 87,29 Kupfer, 12,71 Zink, und

$11\frac{1}{4}$ Theilen Kupfer-Zinn-Verbindung, bestehend aus 3 Atomgewichten Kupfer u. 1 Atomgewicht Zinn, oder in 100 Theilen aus $61\frac{3}{4}$ Kupfer und $38\frac{1}{4}$ Zinn.

2) Die am *meisten hellgelb*, fast goldgelb gefärbte Bronze (zugleich die kupferärmste, aber wohlfeilste) ist zusammengesetzt aus:

$93\frac{1}{2}$ Kupfer-Zink-Verbindung Nr. 7 der Tabelle I, bestehend aus 2 Atomgewichten Kupfer u. 1 Atomgewicht Zink, oder in 100 Theilen aus $66\frac{3}{4}$ Kupfer u. $33\frac{1}{4}$ Zink, und

$6\frac{1}{2}$ Kupfer-Zinn-Verbindung von derselben Art wie die bei Nr. 1 angegebene.

Alle zwischen diesen beiden äussersten Grenzen liegenden Verbindungen von Kupfer, Zink und Zinn geben eine brauchbare Statuenbronze, wobei jedoch zu bemerken, dass die rothgelbe Färbung immer mehr abnimmt und in's Hellgelbe übergeht, je mehr man von den Verhältnissen der Legirung 1 abweicht und sich den Verhältnissen der Legirung 2 nähert, und wobei ferner festzuhalten ist, dass man mit Vermehrung der Zinkquantität auch den Zusatz an Kupfer-Zink-Verbindung verringern muss. Es ist ferner als Grundgesetz festzuhalten, dass zu Statuen oder Bildwerken, welche *vergoldet* werden sollen, die Legirungen um so brauchbarer sind, je näher sie der Nr. 2 liegen, dagegen zu solchen Kunstwerken, welche nach dem Ciseliren ohne weitere Behandlung frei aufgestellt werden sollen, die Legirungen gewählt werden müssen, welche möglichst nahe an Nr. 1 liegen.

Es ist begreiflich, dass die Zahl der zwischen oben angegebenen Grenzen liegenden Legirungen eine sehr grosse sein kann; es ist aber eben so klar, dass, da die Eigenschaften aller dieser Bronzelegirungen der Art sind, dass sie sämmtlich sich für den Statuenguss eignen, nur eine oder einige Eigenschaften über die Wahl der Legirungen entscheiden können, und in der That sind es nur zwei Rücksichten, nämlich die *Farbe* und die *Kosten*, welche bei der Auswahl zu irgend einem Zweck von praktischem Werthe sein können. Die von uns durchgeführten Versuche haben ergeben, dass die Anzahl derjenigen Bronze-Verbindungen, bei welchen durch eine Veränderung in der quantitativen Zusammensetzung der Elemente auch mit Bestimmtheit hervortretende Aenderungen in der Farbe der Legirung sich zeigen, im Ganzen nur gering ist und nur bei den in nachstehender Tabelle V aufgeführten 7 Bronze-Legirungen entschieden bemerkbar werden; der Kostenpunct hängt von der Quantität des in der Bronze enthaltenen Kupfers ab und steigt mit der Zunahme desselben.

Aus allen vorangehenden Betrachtungen hat sich ergeben, das jede der von uns ermittelten Bronzen aus zwei Verbindungen zusammengesetzt ist, nämlich:

einer *Kupfer-* und *Zink*-Verbindung, welche in ihrem quantitativen Verhältnisse *veränderlich*, und

einer *Kupfer-* und *Zinn*-Verbindung, die in ihrer quantitativen Zusammensetzung *unveränderlich* ist.

Wir nennen diese Zusammensetzung das *Structur-Verhältniss*, und es ist klar, dass man leicht das quantitative Verhältniss von Kupfer, Zink und Zinn in einer Bronze berechnen kann, wenn das Structur-Verhältniss derselben genau bekannt ist; die Zahlen, welche für die einzelnen Elemente der Bronze gefunden werden, nennen wir das *Elementar-Verhältniss*. Beide Angaben haben wir in der Tabelle V aufgenommen, wobei auch noch bemerkt wird, dass die Zahlen in den einzelnen Verticalspalten der Rubrik „*Structur-Verhältniss*“ die quantitative Zusammensetzung der in der Bronze enthaltenen Kupfer-Zink- und Kupfer-Zinn-Verbindungen angeben, während die unter der horizontalen Klammer stehenden Zahlen angeben, welche Quantität von jeder der erwähnten Verbindungen in 100 Theilen der betreffenden Bronze enthalten ist.

Tabelle V.

Zusammensetzung der brauchbaren Statuen- und Bildbronzen.

Laufende Nro.	Structur-Verhältniss.								Elementar-Verhältniss.		
	Kupfer-Zink-Verbindung.				Kupfer-Zinn-Verbindung.						
	Kupfer		Zink		Kupfer		Zinn		Kupfer	Zink	Zinn
	Procent.	Atomgewicht.	Procent.	Atomgewicht.	Procent.	Atomgewicht.	Procent.	Atomgewicht.	in 100 Theilen.		
1	87,29	7	12,71	1	61,75	3	38,25	1	84,42	11,28	4,30
	88,75				11,25						
2	85,48	6	14,52	1	61,75	3	38,25	1	83,05	13,03	3,92
	89,75				10,25						
3	83,07	5	16,93	1	61,75	3	38,25	1	81,05	15,32	3,63
	90,50				9,50						
4	79,70	4	20,30	1	61,75	3	38,25	1	78,09	18,47	3,44
	91,00				9,00						
5	74,64	3	25,36	1	61,75	3	38,25	1	73,58	23,27	3,15
	91,75				8,25						
6	71,04	5	28,96	2	61,75	3	38,25	1	70,36	26,88	2,76
	92,75				7,25						
7	66,25	2	33,75	1	61,75	3	38,25	1	65,95	31,56	2,49
	93,50				6,50						

Die vorstehende Tabelle enthält die Legirungen, welche überhaupt als Bronze für Statuen- und Bildguss empfohlen werden können, und es ist jede Ueberschreitung der Grenzen zwecklos, ja sogar schädlich; unter den 7 angeführten Legirungen sind nur die 4 ersten für frei stehende Statuen ohne Vergoldung anzurathen, da schon die Nr. 4 nur noch schwache röthlich-gelbe Färbung hat; die drei letzten haben eine sehr gelbe Färbung und eignen sich nur zu Bildgüssen, welche *vergoldet* werden sollen. Das specifische Gewicht der Bronze Nr. 1 beträgt im Mittel 8,7375, das der Bronze Nr. 7 aber 8,4675, das der übrigen fällt zwischen diese Zahlen.

Es ist anzunehmen, dass man bei Bildung der Bronze im Grossen solche immer aus dem Elementar-Verhältniss zusammensetzen wird, wenn man die einfachen Elemente dazu benutzt, und es dürfte in diesem Falle die Bemerkung nicht nutzlos sein, dass die in dieser Rubrik angegebenen Zahlen die Quantitäten angeben, welche wirklich in der Bronze enthalten sein sollen, mithin bei Benutzung dieser Tabelle der Giesser in Beschickung seines Ofens auf denjenigen Verlust rechnen muss, den er erfahrungsmässig durch den Schmelzprocess erleidet und welcher von der Construction des Ofens wie von der gewohnten Art und Leitung des Schmelzverfahrens abhängig ist. Bei unseren Versuchen, welche in einem Sefström'schen Ofen und in Tiegeln von jedesmal 12 Pfd. Einsatz ausgeführt wurden, haben wir jeden Verlust dadurch vermieden, dass wir immer unter einer Schlackendecke geschmolzen, ein Verfahren, welches vielleicht auch im Flammenofen nicht ohne Vortheil anzuwenden wäre.

In den nicht seltenen Fällen, wo alte Bronze oder Messing zur Bildung der Bronze verbraucht werden muss, wird es immer nöthig sein, sich von den Bestandtheilen derselben durch eine Untersuchung vorher zu überzeugen und nach deren Ergebniss die Zusätze zu berechnen, und für solche Fälle kann die Kenntniss des Structur-Verhältnisses in Tabelle V von wesentlichem Nutzen sein, da diess Verhältniss immer den Hauptanhalt für die Zusammensetzung der Legirung abgiebt.

Man hat viele Bronzen von Statuen sowohl als von anderen Bronzefabricaten analysirt und die mannigfachsten Verhältnisse darin gefunden, allgemein wurden aber doch nur selten die in

Tabelle V angegebenen Zahlen überschritten; wir geben hier einige Verhältnisse der Art, welche theils aus dergleichen Analysen, theils aus den Angaben der Giesskünstler selbst hervorgegangen sind.

Bronze der Reiterstatue Ludwigs XIV.

91,40 Kupfer 5,53 Zink 1,70 Zinn 1,37 Blei	durch d'Arcet analysirt. Der gewaltig grosse Kupfergehalt ist auffallend und kann keinenfalls als günstig angesehen werden.

Bronze der Reiterstatue Ludwigs XV.

82,45 Kupfer 10,30 Zink 4,10 Zinn 3,15 Blei	liegt mit Ausnahme des Bleies ganz in den Grenzen der Tabelle V.

Französische Statuenbronze neuerer Zeit.

84 Kupfer 11 Zink 2 Zinn 3 Blei	der Bronze Nr 1 in der Tabelle V mit Ausnahme des Bleies sehr nahe.

Bronze zur Minerva-Statue in Paris.

83 Kupfer 14 Zink 2 Zinn 1 Blei	der Bronze Nr. 2 in der Tabelle V mit Ausnahme des Bleies sehr nahe.

Bronze zur Napoleon-Statue.

75 Kupfer 20 Zink 3 Zinn 2 Blei	sehr gelb und gehört schon zu den Bronzen, welche sich für zu vergoldende Sachen eignen.

Bronze, welche in Paris zu Gegenständen, welche vergoldet werden sollen, meist genommen wird.

78 Kupfer 18 Zink 2 Zinn 2 Blei	sehr nahe der Bronze Nr. 4 in Tabelle V, mit Ausnahme des Bleies.

Zu *Beschlägen* wendet man in Paris die sogenannte ordinäre Bronze an, bestehend aus:

64,5 Kupfer 32,3 Zink 1,6 Zinn 1,6 Blei	sie steht allgemein der Bronze Nr. 7 in Tabelle V nahe, wenn man den Bleigehalt abrechnet; gewiss aber dürfte das dort angegebene Verhältniss besser als das Pariser zu benutzen sein.

Es ist auffallend, dass alle Analysen von Statuen- und Bildbronzen einen ansehnlichen Bleigehalt ergeben, und wir haben uns früher zu der Meinung ganz entschieden bekannt, dass dieser Bleigehalt kein absichtlich beigefügter, sondern ein zufällig in den einzelnen Bestandtheilen der Bronze vorhandener sei, um so mehr, als in der That dem Kupfer sehr häufig absichtlich Blei auf den Kupferwerken zugesetzt wird, und zwar oft 1 bis $1\frac{1}{2}$ Procent, um es dehnsamer, wohl auch mehr in's Gewicht fallend zu machen; wir haben uns aber überzeugt, dass mehrere Giesser wirklich der Bronze noch Blei zusetzen, hauptsächlich, um sie dichter zu erhalten und gegen das Aufreissen an einzelnen Stellen beim Zusammenziehen (Schwinden) des Gussstücks während des Erkaltens zu sichern. Diese Ansicht mag an und für sich nicht ganz unrichtig sein, es ist aber der Bleizusatz, besonders in Quantitäten von 3 und mehr Procent, immer ein sehr bedenklicher, da leicht an einzelnen Stellen des Gussstücks beim Erkalten ein Ausscheiden des Bleies eintreten kann, was besonders an den während des Giessens zu unterst stehenden Theilen der Form gern stattfindet, wodurch das Gelingen und noch mehr die Dauer des Kunstwerkes sehr gefährdet wird; jedenfalls ist zu rathen, entweder das Blei mit dem zugesetzten Zink und Zinn vorher zu legiren und diese Legirung in dem nöthigen Verhältniss dem flüssigen Kupfer oder der alten Bronze zuzusetzen, oder das Blei wenigstens zuerst in das Metallbad einzutragen und dann erst Zink und Zinn folgen zu lassen, da uns die Erfahrung hinlänglich gelehrt hat, dass nur auf diesem Wege eine gleichförmige Vertheilung und Verbindung zu hoffen ist, während, wenn bereits Zink, hauptsächlich aber Zinn in nur irgend bedeutender Quantität in dem Metallbade aufgelöst ist, das dann noch zugesetzte Blei fast jedesmal sich beim Giessen von der Legirung absondert. So viel ist gewiss, dass das Blei durchaus nicht nöthig ist, und dass man aus den 3 in Tabelle V angegebenen Elementen eine vorzügliche Statuenbronze herstellen kann; es wird diess in der neuesten Zeit in recht grossem Maassstabe dargethan durch den Guss der kolossalen Reiterstatue Friedrichs des Grossen, welche vom Professor Kiss modellirt, in

Breslau durch den königlichen Stückgiesserei-Director Klagemann und dessen Sohn geformt und gegossen wird und auch in Breslau aufgestellt werden soll.

Wir haben nicht allein mehrfache kleinere Gussstücke als Metallproben, die uns höchst bereitwillig mitgetheilt wurden, näher untersuchen können, sondern auch einen grossen Theil der Statue selbst, theils fertig gegossen und theils auch schon ciselirt, gesehen und müssen gestehen, dass alle Forderungen, welche man nur irgend an eine gute Statuenbronze machen kann, bei diesem Guss im höchsten Grade erfüllt sind, dagegen die Untersuchung sowohl als auch die Mittheilung des Directors Klagemann selbst bestimmt ergeben, dass kein Blei absichtlich zugesetzt ist, vielmehr liefert die *Analyse* eine Zusammensetzung in dieser vorzüglichen Statuenbronze, welche der Nr. 1 in der Tabelle V sehr nahe liegt.

XXXIII.

Kalium-Gold-Cyanür und Gold-Cyanür.

Von

P. Jewreinov.

(*Bulletin de St. Pétersbourg.*)

Im Anfange dieses Jahres geruhten Se. Erlaucht, der Herr Graf Cancrin, mir den Auftrag zu ertheilen, 10,000 Stück silberne Soldatenkreuze des St. Annenordens auf galvanischem Wege zu vergolden. Die ganze zu vergoldende Oberfläche betrug über drei Quadratfaden. Die Goldauflösung wurde nach der von mir im Berg-Journal Nr. 4, 1843, beschriebenen Methode bereitet, und jedes Mal wurde dazu $\frac{1}{4}$ Pfund Gold genommen. Aus der warmen und concentrirten Auflösung schlugen sich bei allmähligem Erkalten weisse Krystalle nieder, welche, in Wasser aufgelöst, bei der Einwirkung des galvanischen Stromes vergoldeten und demnach goldhaltig waren. Diese Krystalle bildeten, wie aus der nachfolgenden Untersuchung zu ersehen ist, ein Salz, das von Hrn. Himly in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Band XLII. Heft 2, 1842 beschrieben ist. Da es nun bei allen Untersuchungen wünschenswerth ist,

wiederholte Versuche zu haben, und da H. Himly das Cyan nur durch Verlust bestimmt hatte, war es von Interesse, seine Resultate zu wiederholen und dabei das Cyan direct zu bestimmen. Nach den Körpern zu schliessen, die zur Bereitung der Goldauflösung angewandt wurden, musste das Salz aus Gold, Kalium und Cyan zusammengesetzt sein. Die weissen Krystalle, welche sich unter oben erwähnten Umständen absetzten, wurden sorgfältig gewaschen und nachher mit Fliesspapier getrocknet. Ich setzte sie zwei Monate hindurch (Mai, Juni) den Sonnenstrahlen und der Luft aus, wobei das Salz vollkommen seine ursprüngliche Gestalt beibehielt. Demnach verwittert das Salz nicht, und was bemerkenswerth ist, es widersteht der anhaltenden Einwirkung der Sonnenstrahlen. Bei Erwärmung dieses Salzes in einem gläsernen, an einem Ende zugeschmolzenen Cylinder ist keine Entwickelung von Wasser zu bemerken. Bei einer stärkeren Erhitzung zersetzt es sich theilweise, es entwickelt sich Cyan, und Gold wird reducirt. In einem Platintiegel geglüht, verknistert das Salz anfänglich, nachher schmilzt es unter Aufschäumen, wobei das reducirte Gold die innere Seite des Tiegels mit einem dünnen Goldhäutchen überzieht. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser erhält man nur 11,44 Proc. Gold, die Auflösung ist aber noch goldhaltig. Demnach wird das Salz durch ein anhaltendes und starkes Glühen nicht vollkommen zersetzt, und auf diesem Wege ist es nicht möglich, dasselbe quantitativ zu untersuchen. Berzelius sagt in seiner Chemie Bd. IV. Seite 697: „Das Cyangold löst sich in den Auflösungen der Cyanüre der alkalischen Metalle mit gelbrother Farbe auf und bildet damit Doppelcyanüre. Säuren schlagen das Goldcyanid nieder, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure.“ Obgleich die äussern Kennzeichen und besonders die Farbe das von mir erhaltene Salz von dem oberwähnten unterschieden, so setzte ich doch voraus, dass die Eigenschaft der Säuren, Cyangold zu fällen, auch in diesem Falle vielleicht statthaben könnte*). Deshalb säuerte ich die Auflösung des Salzes in Wasser mit Salzsäure an, wobei in der That nach einiger Zeit eine Fällung von citrongelber Farbe entstand, welche unauflöslich in Wasser, Sal-

*) Zu dieser Zeit hatte ich noch keine Kenntniss von den Untersuchungen des Hrn. Himly, welcher dieses Salz auf eine ganz andere Art bereitet.

petersäure und Salzsäure war. Die Fällung wurde auf's Filter gebracht, die klare durchgegangene Flüssigkeit trübte sich aber nach einiger Zeit wieder, und es bildete sich darin von Neuem dieselbe gelbe Fällung. Die Flüssigkeit wurde zum zweiten Male filtrirt, die abfiltrirte Auflösung trübte sich aber wiederum. Hieraus war nun klar, dass die Salzsäure die Zusammensetzung des Salzes zerstört, es aber langsam zersetzt. Zur Beseitigung dieses Nachtheils zersetzte ich die Auflösung des zu analysirenden Salzes mit Salzsäure bei anhaltendem Kochen. Hierbei erhielt ich eine citrongelbe krystallinische Fällung, und aus der Flüssigkeit entwickelte sich Cyanwasserstoffsäure. Die Fällung wurde auf's Filter gebracht, die abfiltrirte Auflösung bis zur Trockniss abgedampft und der Rückstand geglüht. Beim Glühen schmolz er, und in der geschmolzenen Masse waren Theilchen von metallischem Golde sichtbar. Demnach scheidet Salzsäure, sogar bei anhaltendem Kochen, nicht vollständig das Gold aus dem Salze aus. Uebrigens konnte man schon auf diesem Wege eine quantitative Analyse des Salzes wahrnehmen. Die gelbe Fällung erwies sich zusammengesetzt aus Gold und Cyan, in der Auflösung blieb aber Chlorkalium.

Zu einer quantitativen Analyse wurden 2,0243 Salz genommen, welche, wie oben beschrieben, mit Salzsäure behandelt wurden. Die citrongelbe Fällung wurde auf's Filter gebracht, ausgesüsst und getrocknet. Nach dem Glühen in einem Platintiegel gab sie reines Gold 1,349 Gr. Die Auflösung wurde bis zur Trockniss abgedampft, die trockene Masse in einem Platintiegel geschmolzen und gewogen. Das Gewicht derselben betrug 0,5295 Gr. Sie wurde darauf in Wasser aufgelöst, um etwas Gold, das sie enthielt, auszuscheiden, dessen Gewicht 0,0213 Gr. betrug. Demnach wurde erhalten:

Au = 1,3703
K€l = 0,5082,

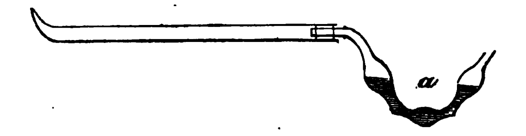
woraus für 100 Theile des Salzes folgt:

Au	=	67,69	
K	=	13,18	
Cy	=	19,13	(durch Verlust)
		100,00.	

Zur Bestimmung der gelben Verbindung des Cyans mit Gold wurde dieselbe absichtlich aus dem Salze mit Salzsäure ausgeschieden, sorgfältig ausgesüsst und getrocknet. Diese Verbindung zersetzt sich bei erhöhter Temperatur vollkommen in Gold und Cyan. Auf solche Art gaben 0,784 Gr. Cyangold nach dem Glühen 0,691 reines Gold oder 88,13 Proc. Der zweite Versuch gab 88,22 Proc., der dritte 88,21 Proc. In 100 Theilen Salz sind demnach enthalten:

			I.		II.
Au =	88,186	nach Himly	87,643	u.	88,037*)
Cy =	11,814		12,357	u.	11,963
	100,000		100,000		100,000.

Das dabei erhaltene Gold wurde mit einem geringen Zusatz von Blei in einem Muffelofen auf der Kapelle abgetrieben. Aus 0,2723 Gr. Gold mit 0,2 Gr. Blei wurden bei der Cupellation 0,2726 Gr. Gold erhalten. Der geringe Ueberschuss rührte von einem geringen Silbergehalt im Blei her, welches auch die Contraprobe auswies. Hierdurch überzeugte ich mich, dass nach dem Glühen dieser Cyan-Verbindung chemisch reines Gold zurückbleibt. Zur genaueren Bestimmung der Zusammensetzung dieses gelben Cyangoldes wurde der Stickstoffgehalt direct bestimmt. Zu dem Ende wurden 0,3798 Gr. dieser Verbindung mit einem Gemenge von 1 Theil Natronhydrat und 2 Theilen kaustischer Kalkerde in dem hier dargestellten Apparate behandelt.



Das beim Verbrennen entwickelte Ammoniak wurde in Salzsäure in *a* aufgefangen. Die Salzsäure mit dem in derselben gebildeten Salmiak wurde fast bis zur Trockniss abgedampft und daraus mit einer Auflösung von Platin-Chlorid Platin-Salmiak gefällt, der nach gehörigem Aussüssen mit einer Mischung von Alkohol und Aether getrocknet und geglüht wurde. Der Gehalt an Cyan wurde darnach aus dem Gewichte des Platins bestimmt. Auf solche Art wurden aus 0,3798 Gr. Cyangold 0,1595 Platin er-

*) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. XLII. Heft 2. 1842. S. 160.

halten, welches 0,02773 Ammoniak oder 0,042774 Gr. Cyan (11,26 Proc.) entspricht. Ein zweiter Versuch gab 11,4 Proc. Cyan. Die Zahlen 11,87, 11,78, 11,79, welche bei der Bestimmung dieses Haloïds durch Verlust erhalten wurden, beweisen, dass diese Verbindung entweder etwas flüchtig ist, oder dass vielleicht etwas beim Glühen durch den Strom des entwickelten Gases weggeführt wurde. Im Mittel ist daher die Zusammensetzung dieser gelben Verbindung:

Au	=	88,32
Cy	=	11,61
		99,93.

Berechnet man nun nach diesem Verhältniss für 100 Th. Gold die Quantität Cyan, so erhält man 13,14, und diese Zahl mit 3 multiplicirt, giebt 39,42. Im Goldcyanid (Au Cy_3) sind 100 Gold mit 39,8 Cyan verbunden, folglich muss die gelbe krystallinische Verbindung aus Gold und Cyan durch Au Cy ausgedrückt werden und nach der Formel aus 88,284 Proc. Gold und 11,716 Cyan zusammengesetzt sein; der Versuch gab 88,32 Gold und 11,61 Cyan *).

Darauf wurde das weisse krystallisirte Salz durch Behandlung mit Schwefelsäure von 1,85 analysirt. 1,4595 Gr. Salz wurden in einem geräumigen Platintiegel mit Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$) übergossen. Bei gelinder Erwärmung zersetzte die Schwefelsäure das Salz, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, vollständig. Nach starkem und anhaltendem Glühen wurde metallisches Gold und $\dot{K}\dddot{S}$ erhalten, an Gewicht 1,44 Gr. Nach vollkommenem Aussüssen mit heissem Wasser betrug das Gewicht des Goldes 0,9925 Gr., demnach das Gewicht des schwefelsauren Kali's 0,4475 Gr. Auf 1,4595 Gr. Salz gab daher die Analyse:

Au	=	0,9925	68,002 Proc.	
K	=	0,2006	13,740 -	
Cy	=	0,2664	18,258 -	(durch Verlust)
		1,4595	100,000.	

*) Hieraus ist zu ersehen, dass die directe Bestimmung des Cyans eine Zahl giebt, die nur im Zehntelproc. von dem durch Hrn. Himly erhaltenen *Resultate* differirt.

Ein zweiter Versuch gab auf 1,8215 Salz:

$$Au + \dot{K}\dddot{S} = 1,8015$$
$$Au \text{ - - } = 1,2422.$$

Demnach wurden in 3 Analysen gefunden:

	I. mit ClH	II. mit $\dot{H}\dddot{S}$	III. mit $\dot{H}\dddot{S}$	Mittelzahl.
Au =	67,69	68,002	68,20	67,96
K =	13,18	13,740	13,70	13,54
Cy =	19,13	18,258	18,03	18,47 (durch Verlust)
	100,00	100,000	99,93	99,97.

Diese drei Analysen gewähren schon hinlänglich befriedigende Resultate; zur grösseren Genauigkeit bestimmte ich noch den Gehalt von Cyan. Zu dem Ende wurden 0,4761 Gr. Salz mit einem Gemenge von 1 Theil $\dot{N}a\dot{H}$ und 2 Theilen $\dot{C}a$ (wie oben beschrieben war) behandelt. Das beim Verbrennen entwickelte Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen. Auf solche Art gaben 0,4761 Gr. Salz 0,3225 Gr. Platin, welches 0,05606 Gr. Ammoniak entspricht. Diese letzte Zahl entspricht 0,04629 N oder 0,08624 Cy, was in Procenten 18,11 beträgt. Ein zweiter Versuch gab 18,22 Proc. Cyan. Die Mittelzahl aus beiden Bestimmungen wird 18,16 Proc. sein.

Berechnet man nun aus der Mittelzahl der oben angegebenen drei Analysen die Quantität Cyan für 67,96 Proc. Gold nach der Formel Au Cy und eben so für 13,54 Proc. Kalium nach der Formel K Cy, so erhält man:

für 67,96 Au — 9,01 Cy
für 13,54 K — 9,11 Cy.

Hieraus ist zu ersehen, dass in beiden Salzen die Quantität des Cyans fast gleich ist, oder, was dasselbe ist, das Verhältniss der Quantität des Cyans im Kalium zu der des Cyans im Golde ist wie 1 : 1, und folglich muss die Zusammensetzung des krystallisirten Goldsalzes durch die Formel: K Cy + Au Cy ausgedrückt werden. Berechnet man nun nach dieser Formel den procentischen Gehalt der Bestandtheile und fügt das Endresultat der Analysen bei, so hat man:

I. vermittelst HCl	II. $\dot{H}\ddot{S}$	III. $\dot{H}\ddot{S}$	berechnet.
Au = 67,69	68,002	68,20	68,37
K = 13,18	13,740	13,70	13,49
Cy = 18,16	18,160	18,16	18,14*).

Durch diese letzteren Bestimmungen des Cyans wird Richtigkeit der früheren Analysen und die Existenz des ne Doppelsalzes von Himly (K €y + Au €y) vollkommen kräftigt.

Bei den Versuchen, auf galvanischem Wege zu vergol glaubte ich lange, dass die Gegenwart von Chlorkalium in Auflösung viel zur Schönheit und Farbe der Vergoldung be gen würde; später überzeugte ich mich vom Gegentheil. W man ein Solotn. reines Gold in Königswasser auflöst, die Au sung fast bis zur Trockniss abdampft, die Masse in einer erw ten Auflösung von 2 Solotn. kaustischem Kali und $2\frac{1}{2}$ Sol Cyankalium auflöst und nachher Alles filtrirt, so erhält man Flüssigkeit, die bei der galvanischen Vergoldung eben so be digende Resultate liefert als diejenige Auflösung, die ich Berg-Journal Nr. 4 beschrieben habe. In der früher erwäh Auflösung war kein Chlorkalium enthalten, weshalb man grosser Wahrscheinlichkeit voraussetzen konnte, dass das we Salz, welches beim Erkalten aus einer concentrirten Auflö herauskrystallisirte, aus Gold, Kalium und Cyan zusamme setzt war.

Die Neigung dieses Salzes (K €y + Au €y) zu krystallis ist so gross, dass eine später bereitete Goldauflösung aus G chlorid mit kaustischem Kali und Cyankalium beim Erkalten selben weissen Krystalle absetzte. Diese spätere Goldauflös enthielt K €l, das übrigens nicht in die Zusammensetzung krystallisirten Salzes einging, denn die Analyse vermittelst Sch felsäure ergab darin:

Au = 68,18
K = 13,61
Cy = 18,12
―――――
99,91.

*) Nach Himly Au 77,863 und 68,46.

Bemerkenswerth ist es, dass aus jeder Goldauflösung, sie
ng aus Goldoxyd, kaustischem Kali und Cyankalium, oder auch
att des Goldoxyds aus Goldchlorid bereitet sein, wenn sie nur
i der Vergoldung befriedigende Resultate liefert, Au Ey bei
r Sättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt wird. Da nun
s Doppelsalz KEy + Au Ey allein bei der Einwirkung des gal-
nischen Stromes sehr gut vergoldet, so ist es sehr wahr-
heinlich, dass die Verbindung Au Ey bei der Vergoldung eine
hr wichtige Rolle spielt.

Das Goldcyanür erleidet durch Salpetersäure, Salzsäure und
önigswasser sogar beim Kochen keine Veränderung; aber kau-
ische und kohlensaure Alkalien eben so wie concentrirte Schwe-
lsäure (besonders bei Erwärmung) verändern seine gelbe Farbe
's *Grüne*. Die grüne Verbindung erhält durch Salzsäure ihre
lbe Farbe wieder.

Das Doppelsalz KEy + Au Ey löst sich in warmem Wasser
vergleichlich besser als in kaltem auf.

XXXIV.

Ueber galvanische Messing-Reduction.

Von

M. H. Jacobi.

(Bulletin de St. Pétersbourg.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Ruolz der Pariser Academie ein
erfahren mitgetheilt, um galvanische Ueberzüge von Bronze
af andern Metallen hervorzubringen. Es besteht darin, dass er
yankupfer und Zinnoxyd in gewissen Verhältnissen in Cyanka-
um auflöst und auf diese Auflösung eine Batterie mit constan-
em Strome wirken lässt. Da dieses Verfahren manches Unprak-
sche hat, besonders weil die Flüssigkeit, wenn sie erschöpft
t, immer beinahe gänzlich erneuert werden muss, so bediene
ch mich schon seit längerer Zeit des folgenden Verfahrens, um
tatt der Legirung von Kupfer und Zinn eine Legirung von Kupfer
nd Zink oder gewöhnliches Messing auf galvanischem Wege
larzustellen. Ich nehme zu diesem Ende eine ziemlich concen-
rirte Auflösung von Cyankalium, eine Anode von Kupfer und

eine Kathode von irgend einem andern Metall und lasse den Str[illegible]
einer mindestens aus zwei Elementen bestehenden Daniell'sch[illegible]
Batterie darauf wirken. Indem die Flüssigkeit hierdurch zerse[illegible]
wird, verwandelt sich das Kupfer allmählig in Cyankupfer [illegible]
löst sich in Cyankalium auf. Der Auflösung wird dadurch [illegible]
Kupfergehalt ertheilt, und sobald dieser reichhaltig genug i[illegible]
beginnt das Kupfer sich auf der Oberfläche der Kathode metallis[illegible]
zu reduciren. Sobald man die erste Spur einer solchen Reducti[illegible]
wahrnimmt, wird der Process unterbrochen und statt der Ku[illegible]
ferplatte eine Zinkplatte als Anode in die Flüssigkeit gehäng[illegible]
Auch jetzt wird noch Kupfer reducirt werden, das aber allmählig
vom Röthlich-braunen in Messinggelb übergeht. Hat man die ge[illegible]
wünschte Messingfarbe erhalten, so kann man die Anode v[illegible]
Zink entfernen und eine Anode von gewöhnlichem Messi[illegible]
nehmen. Die Kathode, die nur zur vorläufigen Probe gedie[illegible]
hat, wird ebenfalls beseitigt und durch den Gegenstand ersetz[illegible]
den man mit einem Messingüberzuge zu versehen beabsichtigt.
Die auf diese Weise auf rein galvanischem Wege bereitete Mes-
singlauge, wie ich sie nennen will, kann auf unbestimmte Zeit
dienen, und es ist nur nöthig, hin und wieder etwas Cyankalium
hinzuzusetzen. Es ist gleichgültig, ob man zuerst die Kupfer-
anode und dann die Zinkanode nimmt, oder ob man umgekehrt
verfährt. Ich habe mich auch öfters sogleich einer Messinganode
bedient, aber nur selten die gewünschte Farbe sogleich erhalten;
es reducirte sich immer entweder Kupfer oder Zink im Ueber-
schusse. Ist der Gegenstand glänzend und polirt, so wird auch
der erste Ueberzug so erscheinen; nur wenn derselbe dicker
wird, erhält er das Matt, welches den meisten galvanischen
Ueberzügen eigenthümlich ist. Die Bereitung der obigen Lauge
geht um so schneller vor sich, je concentrirter die Cyankalium-
auflösung ist. Bei verdünnterer Auflösung bedarf man auch, so-
wohl beim Beginne des Processes, als auch bei den späteren Re-
ductionen einer stärkern Batterie, bis zu 4 oder noch mehr Plat-
tenpaaren. Man kann die Farbe des Messings beliebig modifici-
ren und einen sehr schönen tombackähnlichen Ueberzug erhal-
ten, wenn man mit der Messinganode zugleich eine Kupferanode
von grösserer oder geringerer Oberfläche anwendet. Das so
eben beschriebene Verfahren, das, so viel ich weiss, noch nicht
bekannt ist, kann mit Nutzen angewandt werden, um das galva-

nisch reducirte Kupfer noch mit einem Messingüberzuge zu versehen. Es wird dadurch erleichtert, den galvanoplastischen Gegenständen eine der antiken Patina ähnliche Bronzirung zu ertheilen, welche, wie man weiss, das reine Kupfer sonst nur schwer annimmt. Besonders aber vortheilhaft wird dieses Verfahren werden, wenn es sich darum handelt, eiserne Gegenstände des Luxus oder der Bedürfnisse mit Messing zu überziehen, was sonst gewöhnlich durch eine Art Plattirung mit dünnem Messing geschieht, die bei etwas complicirten Formen sehr mühsam und kostspielig ist.

Es ist bekannt, dass aus elektrolytischen Flüssigkeiten, die mehrere Sauerstoffsalze mit metallischen Basen, z. B. schwefelsaures Kupfer und schwefelsaures Zink oder salpetersaures Silber und salpetersaures Kupfer, zugleich aufgelöst enthalten, die negativern Metalle sich viel leichter und in viel grösserer Quantität reduciren als die positivern. Aus Kupfervitriollösungen, die stark mit Zink oder Eisen verunreinigt sind, wird das Kupfer bei Anwendung einer schwachen Batterie beinahe bis auf das letzte Atom ausgezogen werden können, ohne fremde Beimischungen zu verrathen. Es scheint mir unzweifelhaft, dass bei den gemischten Cyanüren verschiedener Metalle ein entgegengesetztes Verhalten stattfindet, so dass z. B. das Zink, obgleich es das positivere Metall ist, sich ungleich leichter reducirt als das Kupfer. Um dem reducirten Messing eine röthlichere Farbe zu ertheilen, muss daher immer ein grösserer Ueberschuss an Kupfer vorhanden sein und eine längere Einwirkung stattfinden als im umgekehrten Falle. Da genaue Untersuchungen über die verschiedenen Umstände, die hierbei stattfinden, noch nicht gemacht worden sind, so mag diese vorläufige Bemerkung genügen, die für die praktische Ausübung des beschriebenen Verfahrens nützlich sein dürfte.

Herr Becquerel hat Herrn Ruolz gegenüber seine Priorität in Bezug auf galvanische Reduction der Legirungen in bestimmten Mischungsverhältnissen geltend gemacht und führt zu diesem Ende einen Versuch an, der eigentlich nichts beweist. Mir scheint es, als dürfe man eine Entdeckung nicht anticipiren, die für die Theorie und Praxis auf diesem Gebiete sehr wichtig, aber erst noch zu machen wäre. Vernünftiger Weise nämlich kann man die nach diesem oder jenem Verfahren reducirten Me-

tall-Legirungen nur als einigermaassen homogene Gemenge sprechen, wie es übrigens in den meisten Fällen auch die du Schmelzung erhaltenen Legirungen sind. Bei diesen aber man ein bestimmtes Verhältniss der Bestandtheile viel mehr seiner Gewalt als bei den galvanischen Legirungen, bei dei man von Gesetzen ihrer Bildung durchaus noch nichts kennt.

Bei der Reduction des Goldes und Silbers bediene ich m schon seit längerer Zeit eines ähnlichen Verfahrens, d. h. ich l reite mir keine chemische Gold- oder Silberauflösung, sond erhalte dieselbe bei Anwendung des Cyankaliums auf galva schem Wege, indem ich mich der Anoden von diesen Metal bediene. Auch ähnliche Gold- und Kupferlegirungen, wie oben beschriebene Messinglegirung, kann man durch Anwendu von Kupferanoden in Cyan-Goldauflösungen, oder umgeke von Goldanoden in Cyan-Kupferauflösungen erhalten. Bei glei zeitiger Anwendung von Cyangold- und Cyansilberauflösung findet aber, wie die Erfahrung schon vielfach gemacht wor ist, der sehr merkwürdige Umstand statt, dass selbst bei ein äusserst geringen Antheil Silber und einem grossen Uebersch Gold das Silber, obgleich es das positivere Metall ist, sich v leichter reducirt und, bis es ganz erschöpft ist, dem Golde e merklich blassgelbe, mitunter in's Grünliche spielende Färbu ertheilt. Aehnlich scheint sich also, wie oben erwähnt, au das Zink zu verhalten.

Die hierbei der Academie vorgezeigten Gegenstände s theils von Zinn gegossen, theils von Eisen angefertigt und starken Messingüberzügen versehen, bei denen die verschie nen Farbenabstufungen, welche man ihnen gleich bei der l duction gegeben hat, auf ein verschiedenes Verhältniss der Legirungen constituirenden Metalle schliessen lassen.

XXXV.
Einige Bemerkungen über die von Langlois entdeckte neue Säure des Schwefels.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berliner Academie.)

Diese Säure bildet sich bekanntlich, wenn die Auflösung des reifach-schwefligsauren Kali's mit Schwefel bei sehr mässiger Värme digerirt wird; es entsteht ausser schwefelsaurem Kali eiter nichts als das Kalisalz der neuen Säure. Man sieht ierbei nicht ein, welche Rolle der Schwefel spielt, denn die estandtheile des zweifach-schwefligsauren Kali's sind allein hinichend, um die genannten Producte zu bilden, denn $2\,\dot{K}\,\ddot{S}_2 = \dddot{S} + \dot{K}\,S_3\,O_5$.

Hr. H. Rose bemerkte, dass das wasserfreie schwefligsaure mmoniak bei seiner Behandlung mit Wasser eine ähnliche Zertzung erleidet. Er hatte vor längerer Zeit gezeigt, dass Amoniakgas mit dem Gase der schwefligen Säure sich nur in nem Verhältnisse verbinde, und zwar zu wasserfreiem zweifachhwefligsaurem Ammoniak, $NH_3 + 2\,\ddot{S}$, welches bei seiner Aufsung in Wasser in schwefelsaures Ammoniumoxyd und in das mmoniumoxydsalz der neuen Säure zerfallen kann, welche erzelius mit dem sehr passenden Namen *Trithionsäure* benannt hat.

Hr. H. Rose machte darauf aufmerksam, dass sich trithionure Verbindungen wahrscheinlich noch in anderen Fällen bilden, ie z. B. bei der Behandlung des Chlorschwefels mit Wasser, weil erbei immer Schwefelsäure entsteht, selbst wenn der Chlorhwefel auch ein Uebermaass von Schwefel aufgelöst enthält, so ie auch, wenn die Verbindungen des Chlorschwefels, $S\,Cl_2$, mit ewissen Chloriden, wie Zinnchlorid $(Sn\,Cl_2 + 2\,S\,Cl_2)$, mit Vasser in Berührung kommen.

XXXVI.
Ueber das Aethyl-Sulfocarbonat.

Von

Dr. Schweitzer in Zürich.

Durch Hrn. Prof. Löwig veranlasst, unternahm ich die Untersuchung über die Existenz der Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefeläthyl. Es gelang mir wirklich, dieses Sulfosalz mit organischer Sulfobasis darzustellen, und ich theile daher die Resultate meiner Untersuchung mit.

Direct vereinigt sich Schwefeläthyl nicht mit Schwefelkohlenstoff, hingegen bildet sich die Verbindung, wenn Kalium-Sulfocarbonat unter gewissen Verhältnissen mit Chloräthyl zusammengebracht wird.

$$K S + C S_2, \ Ae \, Cl = Ae \, S + C S_2, \ K \, Cl.$$

Um die Verbindung darzustellen, schlug ich folgenden Weg ein.

Ich bereitete mir zuerst eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in Weingeist (von 80 Proc.), indem ich Kalihydrat in Weingeist löste, die Lösung in zwei Hälften theilte, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigte und mit der anderen vermischte. Hierauf brachte ich in die Lösung Schwefelkohlenstoff, welcher sogleich die Flüssigkeit rothbraun färbte, während sich das Kalium-Sulfocarbonat als eine dunkelrothe Flüssigkeit auf dem Boden absonderte.

Nun leitete ich Chloräthylgas hinein, welches durch Erhitzen von Alkohol mit Kochsalz in Salzsäure bereitet und durch Waschen mit Wasser gereinigt wurde, und liess hernach das Ganze in einem gut verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln ein paar Tage lang stehen. Diese Operationen wurden mehrmals wiederholt. Bald schieden sich an den Wandungen und auf dem Boden des Gefässes Krystalle von Chlorkalium aus; in dem Maasse, wie diess geschah, verminderte sich die Quantität des Schwefelkohlenstoff-Schwefelkaliums, und als sich an der Stelle desselben fast blos Chlorkalium befand, wurde die Zersetzung als beendigt betrachtet.

Beim Vermischen mit Wasser sonderte sich auf dem Boden eine ölige Flüssigkeit ab, ein Gemenge der neuen Verbindung

it Schwefelkohlenstoff. Dieser ist sehr schwierig vollständig z entfernen, indem die letzten Theile davon der Verbindung hartäckig anhängen; nur unter bedeutendem Aufwande von Material hielt ich letztere in vollkommen reinem Zustande.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit Wasser einer actionirten Destillation mit Wasser unterworfen. Die zuletzt bergehenden Theile erwiesen sich durch die Analyse jedoch och als ein Gemenge.

Um die kleinen Quantitäten von Schwefelkohlenstoff, die och vorhanden waren, zu entfernen, wurden nun die letzten ortionen der Destillation mit einer wässerigen Lösung von chwefelkalium in der Kälte geschüttelt. Die Lösung färbte sich oth, ein Zeichen, dass Schwefelkohlenstoff aufgenommen und chwefelkohlenstoff-Schwefelkalium gebildet wurde. Durch Wiederholung dieser Operation konnte ich zuletzt jede Spur von eiem Schwefelkohlenstoff entfernen. Dabei muss jede Erwärung vermieden werden, indem sich sonst, wie ich unten zeigen erde, die Verbindung zerlegt.

Das *Aethyl-Sulfocarbonat* stellt in reinem Zustande eine Flüssgkeit dar. Es ist schwerer als Wasser, in letzterem nur sehr enig löslich, hingegen leicht löslich in Weingeist und Aether. s besitzt eine gelbe Farbe, einen knoblauchartigen süsslichen eruch und einen angenehmen stark süssen Geschmack, der an nis erinnert.

Beim Erhitzen färbt es sich dunkelroth, nimmt aber beim rkalten die schön gelbe Farbe wieder an. Bei 160° fängt es n zu sieden, der Siedepunct steigt aber fortwährend, wobei ohne weifel eine theilweise Zersetzung eintritt. Es verbrennt mit ner blauen Flamme.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

1) 0,345 Substanz gaben 0,205 Wasser und 0,451 Kohlensäure.

2) 0,252 Substanz gaben 1,062 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen wurden also gefunden: C 35,65, H 6,57, 58,73.

Dieses Resultat stimmt gut mit der Formel:

$$C_5 H_{10} S_3 = C_4 H_{10} S + C S_2$$

berein.

		Berechnet.	Gefunden.	
C_5	=	35,99	35,65	C = 75
H_{10}	=	6,00	6,57	
S_3	=	58,01	58,13	
		100,00	100,35.	

Versuche, Doppelverbindungen des Aethyl-Sulfocarbonats mit anderen Schwefeläthyl-Verbindungen hervorzubringen, gaben ein negatives Resultat.

Durch Erhitzen mit Schwefelkalium wird die Verbindung in der weingeistigen Lösung sehr schnell zersetzt, indem sich Kalium-Sulfocarbonat bildet und Schwefeläthyl abgeschieden wird.

Nach einem vorläufigen Versuche scheint die Reaction der Salpetersäure auf das Aethyl-Sulfocarbonat interessant genug zu sein, um sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Zugleich beschäftige ich mich mit der Darstellung der Verbindungen des Schwefeläthyls mit Schwefelarsenik und Schwefelantimon.

Literatur.

Die Galvanoplastik in ihrer technischen Anwendung. Von Ferdinand Werner. Mit zwölf Kupfertafeln. St. Petersburg, gedr. b. der Exped. z. Anfertigung der Reichspapiere. 1844. 8.

Leitfaden der qualitativ-chemischen Analyse, oder Lehre von den Reagentien und dem Verhalten der am häufigsten vorkommenden Körper gegen Reagentien, nebst specieller Anleitung zu qualitativ-chemischen Untersuchungen etc. Von Dr. L. Elsner. Erster Theil. Unorganische Analyse. Berlin 1844. Druck und Verlag von C. F. Amelang.

C. Barreswil u. A. Sobrero's analytische Chemie. Deutsch bearbeitet von F. A. Kussin. Wien, bei C. Gerold. 1844.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie. Von J. Berzelius. Drei und zwanzigster Jahrgang. 2. Heft. Pflanzen- u. Thierchemie. Tübingen, Laupp'sche Buchh. 1844.

XXXVII.

Ueber die Destillationsproducte der Mekonsäure.

Von

John Stenhouse.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag. and Journ. of Scienc. Third Series. February* 1844.)

Wird Mekon- oder Komensäure der Destillation bei einer Temperatur von 510 bis 550° F. unterworfen, so liefert dieselbe Pyromekonsäure, welche in die Vorlage theils als eine ölige Flüssigkeit, theils als ein krystallinisches Sublimat übergeht. Nahe am Schlusse der Destillation erscheinen an den Wänden und im Halse der Retorte einige Krystalle einer anderen Säure, auf welche ich später zurückkommen werde.

Die so erhaltene Pyromekonsäure ist jedoch zuerst mit empyreumatischen Oelen und etwas Essigsäure verunreinigt; von dem grösseren Theile dieser Unreinigkeiten kann sie durch Pressen zwischen Fliesspapier und durch vorsichtiges abermaliges Destilliren bei verhältnissmässig niederer Temperatur befreit werden; die Pyromekonsäure ist dann fast farblos und wird, wenn sie wieder ausgepresst und wiederholt in Weingeist, welcher sie sehr leicht löst, umkrystallisirt worden ist, leicht in grossen farblosen Krystallen erhalten. Die Säure muss aus um so concentrirteren Lösungen krystallisirt und rasch getrocknet werden, da sich die Krystalle, wenn sie in feuchtem Zustande der Luft einige Zeit ausgesetzt sind, färben. Eine Partie so gereinigter Pyromekonsäure wurde bei 212° F. getrocknet und auf gewöhnlichem Wege analysirt.

I. 0,381 Gr. gaben 0,7435 Kohlensäure und 0,123 Wasser.

II. 0,404 Gr. gaben 0,783 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

III. 0,323 Gr. gaben 0,629 Kohlensäure und 0,1105 Wasser.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,95	53,58	53,84
Wasserstoff	3,58	3,52	3,80
Sauerstoff	42,47	42,90	42,36
	100,00	100,00	100,00.

At.	Berechnete Zahlen*).	In 100 Theilen.
10 Kohlenstoff	764,350	54,046
4 Wasserstoff	49,918	3,530
6 Sauerstoff	600,000	42,424
	1414,268	100,000.

Diese Analyse giebt die Formel $C_{10} H_3 O_5 + HO$ für die wässerige Säure, welches genau mit Robiquet's Bestimmung übereinstimmt.

Pyromekonsäure röthet, wenn sie durchaus rein ist, Lakmuspapier kaum, und ein einziger zu ihrer Lösung hinzugesetzter Tropfen irgend eines Alkali's macht sie augenblicklich alkalisch.

In dieser sowohl als in mancher anderen Hinsicht gleicht sie der Pyrogallussäure sehr genau, ausgenommen dass Pyromekonsäure nicht so leicht wie Pyrogallussäure oxydirbar ist.

Ich setzte eine bedeutende Quantität einer alkoholischen Kalilösung zu einer Partie ebenfalls in heissem Weingeiste gelöster Pyromekonsäure zu. Die Flüssigkeit färbte sich leicht gelb und setzte beim Erkalten Krystalle der Säure ab, welche nur sehr wenig Kali enthielten. Die Krystalle wurden hierauf zwischen Fliesspapier ausgepresst, wieder aufgelöst und enthielten, nachdem sie zum zweiten Male krystallisirt waren, nur noch eine Spur von Kali, und diese offenbar wegen der ausserordentlichen Löslichkeit beider, der Säure und des Kali's, wodurch ihre vollständige Trennung einige Schwierigkeit machte. Ich setzte hierauf einer alkoholischen Lösung von Pyromekonsäure ein grosses Uebermaass an Ammoniak zu, welches sie ebenfalls bald leicht gelb färbte. Sie wurde unter der Luftpumpe getrocknet. Die Pyromekonsäure krystallisirte anscheinend unverändert heraus. Mit Kalkhydrat oder Kali gekocht, gab sie kein Anzeichen von Ammoniak. Der Analyse unterworfen, gaben

0,3498 Gr. 0,6745 Kohlensäure und 0,11 Wasser.

	Pyromekonsäure.	Berechnete Zahlen.
Kohlenstoff	53,31	54,046
Wasserstoff	3,49	3,530
Sauerstoff	43,20	42,424
	100,00	100,000.

*) C = 76,43, H = 12,5.

Bei einer Vergleichung der Resultate dieser Analyse mit den berechneten Zahlen der Pyromekonsäure leuchtet es ein, dass das Ammoniak nicht mit der Säure verbunden war, welche, wenn überhaupt verändert, durch dasselbe nur schwach oxydirt wurde. Das einzige Salz der Pyromekonsäure, über welches bis jetzt ein Bericht veröffentlicht worden ist, ist das Bleisalz. Es wurde von Robiquet durch Zusetzen von Bleioxydhydrat zu einer heissen Lösung von Pyromekonsäure erhalten. Wenn die Säure fast gesättigt war, so setzte sich die Bleiverbindung ab; Robiquet fand das Salz wasserfrei und zusammengesetzt aus:

$$C_{10} H_3 O_5 + PbO.$$

Pyromekonsaures Kupferoxyd.

Kocht man ein Uebermaass von Kupferoxydhydrat eine kurze Zeit mit Pyromekonsäure, so erhält die Lösung eine lichtgrüne Farbe und es setzt sich nach dem Filtriren und Erkalten ein smaragdgrünes Salz ab. Es krystallisirt in langen, dünnen, feinen, sehr zerbrechlichen Nadeln. Die Krystalle erfordern zu ihrer Auflösung eine ziemliche Menge heisses Wasser und sind in kaltem Wasser und sowohl kaltem als warmem Alkohol nur sehr wenig löslich. Sie verloren, unter der Luftpumpe getrocknet und dann längere Zeit bei einer Temperatur von 212° F. erhalten, dennoch nichts von ihrem Gewichte. Auf gewöhnlichem Wege wurden sie der Analyse unterworfen.

I. 0,5203 Gr. dieses Salzes gaben 0,7933 Kohlensäure und 0,1011 Gr. Wasser.

II. 0,3684 Gr. gaben 0,5633 Kohlensäure und 0,0755 Wasser.

I. 0,7292 Gr. des Salzes gaben 0,2002 Kupferoxyd = 27,45 Proc.
II. 0,3392 - - - - 0,0917 - = 27,43
III. 0,1013 - - - - 0,0277 - = 27,34

	I.	II.
Kohlenstoff	42,15	42,28
Wasserstoff	2,15	2,27
Sauerstoff	28,30	28,05
Cu O	27,40	27,40
	100,00	100,00.

			Berechnete Zahlen.	In 100 Theilen.
Kohlenstoff	10	=	764,350	42,522
Wasserstoff	3	=	37,438	2,079
Sauerstoff	5	=	500,000	27,822
Cu O		=	495,700	27,577
			1797,488	100,000.

Diess giebt für die Zusammensetzung des Salzes die Formel $C_{10} H_3 O_5 = Cu O$, und für das Atomgewicht der Säure die Zahl 1301,78; die berechnete Zahl ist 1302.

Pyromekonsaures Eisenoxyd.

Kocht man Pyromekonsäure mit Eisenoxydhydrat, so verbindet sie sich mit dem Oxyde und bildet ein bräunlich-rothes Pulver, welches, wenn es neutral ist, sich sowohl in heissem als kaltem Wasser sehr wenig löst. Setzt man wenige Tropfen einer Säure zu, so lösen diese das Pulver mit schöner dunkelrother Farbe auf, und es setzen sich beim Erkalten kleine zinnoberrothe Krystalle ab. Die beste Art, dieses Salz in beträchtlich grossen und schönen Krystallen zu erhalten, ist die, dass man einer ziemlich verdünnten kochenden Pyromekonsäurelösung schwefelsaures Eisenoxyd zusetzt und sie sehr langsam erkalten lässt.

Nach einigen Stunden sind die Krystalle in sehr deutlichen Rhomboëdern, von blutrother Farbe und den Granaten sehr ähnlich, abgesetzt. Obgleich sie nicht gross sind, so ist ihre Krystallform doch mit unbewaffnetem Auge leicht erkennbar. Die Krystalle sind hart und spröde und ihr Pulver ist von zinnoberrother Farbe. Sie sind sowohl in heissem als auch kaltem Wasser sehr schwer löslich, und ihre Lösungen sind von röthlichgelber Farbe.

Bei 212° F. getrocknet, wurden sie auf gewöhnlichem Wege der Analyse unterworfen.

I. Bestimmung des Eisens: 0,5527 Gr. Salz gaben 0,112 Eisenoxyd = 19,80 Proc.

II. 0,9135 Gr. Salz gaben 0,184 Eisenoxyd = 20,14 Proc.

III. 0,426 Gr. Salz gaben 0,086 Gr. Eisenoxyd = 20,19 Proc.

I. 0,421 Gr. des bei 212° F. getrockneten und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannten Salzes gaben 0,717 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

		Berechnete Zahlen.	In 100 Theilen.	Gefunden.
Kohlenstoff 30	=	2293,05	46,95	46,80
Wasserstoff 9	=	112,315	2,30	2,43
Sauerstoff 15	=	1500,000	30,71	30,71
$Fe_2\ O_3$	=	978,426	20,04	20,06
		4883,791	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen ist es augenscheinlich, dass das Eisensalz neutral ist, da die Atome der Säure sich wie drei zu zwei verhalten.

Für wasserfreie Pyromekonsäure geben sie genau dieselbe Formel $C_{10}\ H_3\ O_5$ wie die Blei- und Kupfersalze; das gefundene Atomgewicht ist 1299,7; das berechnete 1302.

Wenn Silberoxyd einer kalten Lösung von pyromekonsaurem Silber zugesetzt wird, so verbindet es sich augenblicklich mit der Säure und bildet eine schwere hellgraue Zusammensetzung, welche nur schwach löslich und sehr wenig beständig ist. Sie zersetzt sich selbst in der Kälte leicht und erhält dann eine dunkelschwarze Farbe. Kocht man sie in einer Glasröhre, so überkleidet sich das Innere der Röhre mit einem Spiegel von metallischem Silber, indem das Oxyd ohne die geringste Gasentwickelung reducirt wird. Diese Einwirkung mit Silberoxyd, eben so wie die rothe Farbe, welche die Säure mit einem Eisenoxydsalz erhält, bildet ein sehr leichtes Mittel, die Pyromekonsäure zu entdecken.

Setzt man einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Pyromekonsäure zu, so erscheint kein Niederschlag noch eine Veränderung der Farbe, und selbst durch Kochen bewirkt man nur eine theilweise Reduction des Silberoxyds. Setzte man aber vorher dem salpetersauren Silberoxyd einige Tropfen Ammoniak zu, so bewirkt die Pyromekonsäure augenblicklich einen lichtgelben gelatinösen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist sowohl in kaltem Wasser als in Alkohol ziemlich löslich und verändert auch, selbst im luftleeren Raume, seine Farbe, indem er dunkelbraun wird, was, wie ich glaube, einer theilweisen Zersetzung zuzuschreiben ist. Erhitzt man ihn stark, so verbrennt er schwach; ein Theil gab 51,80 Proc. Silberoxyd, was der berechneten Quantität im neutralen pyromekonsauren Silberoxyd,

welche 52,70 Proc. Oxyd beträgt, sehr nahe kommt. Die Untersuchung dieses Salzes ist, seiner geringen Beständigkeit wegen, mit vieler Schwierigkeit verknüpft. Pyromekonsäure bewirkt in den Lösungen von Kalk-, Baryt- oder Strontiansalzen keinen Niederschlag. Wird jedoch Kalkhydrat in einer Lösung von Pyromekonsäure erhitzt, so wird es aufgelöst, und wenn die Flüssigkeit anfängt zu erkalten, setzt sich das Kalksalz in kleinen harten Krystallen, deren Form ich jedoch nicht bestimmen konnte, ab.

Wie Liebig beobachtete, sind die Pyromekonsäure und die Pyroschleimsäure isomere Körper, da ihre Zusammensetzung in 100 Theilen und ihre Atomgewichte dieselben sind. Es sind jedoch nicht identische Stoffe und können unter anderen durch folgende Umstände leicht unterschieden werden. Pyromekonsäure giebt mit Eisensalzen eine schöne rothe, während Pyroschleimsäure nur eine schmuzig grüne Färbung giebt; Pyromekonsäure fällt basisch-essigsaures Bleioxyd nicht, während es die Pyroschleimsäure fällt; Pyroschleimsäure reducirt Silberoxyd mit Gasentwickelung als ein schwarzes Pulver, während Pyromekonsäure es als einen metallischen Spiegel fällt; endlich bildet Pyroschleimsäure, wenn sie mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht wird, einen Aether, Pyromekonsäure thut diess nicht. Auch will ich erwähnen, dass es mir weder mit Mekon- noch mit Komensäure möglich war, einen Aether zu erhalten.

In bedeutender Menge kann man sich Pyromekonsäure durch Destillation von saurem mekonsaurem Kupferoxyd verschaffen. Dieses Salz fällt als grünlich-gelber Niederschlag, wenn man zu essigsaurem Kupferoxyd Mekonsäure zusetzt. Man kann die Pyromekonsäure ferner auch, jedoch in sehr geringer Menge, durch Destillation des neutralen mekonsauren Kupferoxyds erhalten. Diess Salz hat eine schöne smaragdgrüne Farbe und wird gebildet, wenn ein lösliches Kupfersalz mit mekonsaurem Kali behandelt wird. Destillirt man meconsauren Kalk, so liefert er blos empyreumatische Producte ohne eine Spur von Pyromekonsäure.

Es ist schon erwähnt worden, dass Mekonsäure und Komensäure, wenn sie destillirt werden, neben der Pyromekonsäure noch kleine Quantitäten einer andern Säure liefern. Gegen das Ende der Destillation hin, wenn der grössere Theil des Pyromekonsäure übergegangen ist, condensiren an den Wandungen und

im Halse der Retorte wenige fedrige Krystalle dieser zweiten Säure. Diese Säure wurde zuerst von Gruner und Robiquet entdeckt. Berzelius nannte sie Pyrokomensäure. Dieser Name würde ganz passend sein, wenn diese Säure durch Destillation der Komensäure allein erzeugt würde, er erscheint jedoch nicht ganz so angemessen, wenn wir betrachten, dass die festen Producte der Mekon- und Komensäure genau dieselben sind. Dr. Gregory hält diese Säure für vielleicht wiedererzeugte Komensäure. Die beste Art, sie hervorzubringen, ist durch Sublimation, aber eben diese liefert sie in sehr geringer Menge.

Ein Theil der Mekonsäure wurde in Dr. Mohr's Apparat gebracht und bei einer so hohen Temperatur, als das Papier ohne zu verkohlen ertragen konnte, sublimirt. Der grössere Theil der Pyromekonsäure, welche auch zu gleicher Zeit gebildet wurde, wurde entweder zerstört oder zerstreut, aber ein wenig davon wurde mit den Krystallen der zweiten Säure, welche ich Parakomensäure nennen werde, zusammen im Hute und auf dem Papiere gefunden. Die Krystalle der Parakomensäure können leicht von der Pyromekonsäure, mit welcher sie vermengt sind, durch Waschen mit kaltem Wasser oder Alkohol getrennt werden, da in beiden Parakomensäure nur schwach löslich ist, während Pyromekonsäure sich sehr leicht löst.

Die Parakomensäure ist gleich nach dem Sublimiren gewöhnlich dunkelgelb gefärbt, diese Färbung wird jedoch durch Auflösen in kochendem Wasser und Digestion mit Thierkohle entfernt. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit setzt sich die Parakomensäure in festen krystallinischen Körnern mit einer ganz schwachen gelben Färbung ab; das Pulver derselben ist völlig weiss. Die Krystalle der Parakomensäure erhalten, wenn sie nicht rasch getrocknet werden, eine blassrothe Färbung, und ihre Lösung wird, obgleich sie, so lange sie kalt ist, röthlich erscheint, fast farblos, wenn sie erhitzt wird. In ihrem Ansehen, im Grade ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol und in ihrem strengsauren Geschmack und saurer Reaction gleichen sie genau der Komensäure, weichen jedoch in nachstehenden Eigenschaften von derselben ab.

Bei 212° F. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd analysirt:

I. 0,3319 Gr. Substanz gaben 0,5603 Gr. Kohlensäure und 0,0805 Wasser.

II. 0,2788 Gr. Substanz gaben 0,470 Gr. Kohlensäure und 0,071 Wasser.

III. 0,3873 Gr. Substanz gaben 0,653 Gr. Kohlensäure und 0,0912 Wasser.

	I.	II.	III.	At.	Berechnete Zahlen
Kohlenstoff	46,67	46,61	46,62	12 Kohlenstoff	46,62
Wasserstoff	2,69	2,82	2,61	4 Wasserstoff	2,53
Sauerstoff	50,64	50,57	50,77	10 Sauerstoff	50,85
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Nach den Resultaten dieser Analysen ist es augenscheinlich, dass die Zusammensetzung in 100 Theilen und die Formel der Komensäure und der Parakomensäure dieselben sind. Obgleich nun diess der Fall ist, und obgleich sich beide in den meisten ihrer Eigenschaften genau gleichen, so können die beiden Säuren doch leicht durch folgende Einwirkungen unterschieden werden: 1) Parakomensäure bringt in einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag hervor, während Komensäure darin einen reichlichen gelblich-grünen Niederschlag verursacht. 2) Wird zu neutralem essigsaurem Bleioxyd Parakomensäure zugesetzt, so fällt eine kleine Quantität eines weissen körnigen Niederschlages nieder, welcher augenblicklich wieder verschwindet, sobald die Flüssigkeit umgerührt wird, und sich anscheinend in der gegenwärtigen freien Essigsäure löst, denn durch Hinzusetzen weniger Tropfen Ammoniak erscheint er wieder und bleibt dann beständig. Komensäure bewirkt im Gegentheile in essigsaurem Bleioxyd einen starken, leicht gelblichen Niederschlag, welcher sich selbst in einem grossen Uebermaass Essigsäure nicht löst. Weder Komensäure noch Parakomensäure fällen Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze. In den Lösungen von ätzendem Sublimat oder Platinchlorid bewirken sie keine Veränderung. Beide geben einer Brechweinsteinlösung eine blassrothe Färbung, verursachen aber keine Fällung. Parakomensäure gleicht in ihren Silbersalzen, von welchen sie zwei zu bilden scheint, der Komensäure genau. Wird einer Lösung der Säure salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, so verursacht sie einen reichlichen körnigen weissen Niederschlag; wurde die

Säure aber vorher mit Ammoniak neutralisirt, so erfolgt mit salpetersaurem Silberoxyd ein gelber gelatinöser Niederschlag. Ich versuchte, das Atomgewicht der Parakomensäure aus einer kleinen Menge dieses Salzes zu bestimmen, die Resultate waren jedoch ungenügend, und ich vermochte leider nicht mir genug Säure zu verschaffen, um es zu wiederholen.

Ich erwähne indess, dass beide Salze in 100 Theilen weniger Silber gaben als die entsprechenden Salze der Komensäure. Beide Säuren gaben mit den Eisensalzen auch eine ähnliche dunkelrothe Färbung und lieferten, nachdem sie einige Stunden gestanden hatten, beide eine Quantität kleiner, fester, pechschwarzer Krystalle; von denen der Komensäure folgt hiermit eine Beschreibung und Analyse. Die durch Parakomensäure gebildeten Krystalle können in ihrer Erscheinung und ihren Eigenschaften nicht von denen des komensauren Eisenoxyds unterschieden werden, obgleich ihre Zusammensetzung wahrscheinlich verschieden ist.

Komensaures Eisenoxyd.

Wenn einer kalten und gut concentrirten Lösung von Komensäure schwefelsaures Eisenoxyd zugesetzt wird, so erhält die Flüssigkeit eine dunkelblutrothe Farbe. Nachdem sie einige Stunden gestanden hat, wird sie blässer, und es setzt sich langsam eine beträchtliche Menge sehr kleiner pechschwarzer Krystalle an den Wandungen und am Boden des Gefässes ab. Diese Krystalle haben eine besondere Aehnlichkeit mit grobgestossener Kohle, sie besitzen aber einen viel höheren Glanz. Die Komensäure soll nach einigen Chemikern mit Eisenoxyd ein sehr lösliches Salz bilden. Diess ist jedoch ein Irrthum, welcher nur dadurch entstanden sein kann, dass dieses Pulver einem Salze so unähnlich und daher bis jetzt übersehen worden ist. Die Krystalle sind sehr hart, knirschen zwischen den Zähnen und haben fast gar keinen Geschmack. Sie sind in heissem und kaltem Wasser schwer löslich. Rasch mit kaltem Wasser gewaschen, läuft es fast farblos ab; lässt man das Wasser aber einige Zeit über ihnen stehen, so erhält es eine blassrothe Farbe. Ihre Lösung in kochendem Wasser hat eine blassrothe Farbe. Ihr Pulver ist stark dunkelrothbraun. Sie wurden bei 212° F. getrocknet und der Analyse unterworfen.

				Procent.
I.	0,4230 Gr. gaben	0,0784	Eisenoxyd	= 18,53
II.	0,4696 - -	0,086	-	= 18,31
III.	0,4325 - -	0,081	-	= 18,72
IV.	0,3434 - -	0,0645	-	= 18,76.

I. 0,3534 Gr. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd geglüht, 0,450 Kohlensäure und 0,0953 Wasser.

II. 0,3510 Gr. gaben 0,444 Kohlensäure und 0,0920 Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	35,20	34,97
Wasserstoff	2,99	2,84
Sauerstoff	43,23	43,61
Fe_2O_3	18,58	18,58
	100,00	100,00.

At.		Berechnete Zahlen.	Procent.
24	Kohlenstoff	1834,440	34,94
11	Wasserstoff	137,274	2,61
23	Sauerstoff	2300,000	43,80
	Fe_2O_3	978,424	18,63
		5250,138	100,00.

Diese Analyse giebt die Formel $KO + 2HO + KO + HO + Fe_2O_3 + 4Aq = C_{12}H_4O_{10} + 2HO\,C_{12}H_4O_{10} + HO + Fe_2O_3 + 4Aq$.

Das für diese Bestimmungen verwandte Salz wurde zu drei verschiedenen Zeiten dargestellt.

Behandelt man komensaures Ammoniak mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so erhält man dieses Salz auch gerade eben so, als wenn man die Säure allein anwendet. Ich bestimmte die Quantität Eisen in einem auf diese Weise dargestellten und bei 212° F. getrockneten Salze, und es gaben 0,2782, 0,052 Eisenoxyd = 18,69 Procent.

Setzt man schwefelsaures Eisenoxyd anstatt einer kalten, einer heissen, einige Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 150° F. erhaltenen Lösung von Komensäure zu, so setzen sich diese pechschwarzen Krystalle nicht ab. Die rothe Farbe der Lösung verschwindet auch, sie wird durchsichtig und hat eine dunkelgelbe Farbe.

Eine Gallussolution bringt keine Veränderung der Farbe in ihr hervor, aber sie giebt mit rothem Kaliumcyanür eine tiefblaue Färbung und mit dem gelben Cyanür einen weissen Niederschlag, welcher sich in einen blauen verändert. Diese Reaction zeigt deutlich, dass das Eisenoxyd durch die Komensäure zu Eisenoxydul reducirt wurde. Die rothe Farbe der Flüssigkeit wurde durch Zusetzen von mehr Komensäure nicht wieder hergestellt, sie fand sich aber augenblicklich wieder ein, sobald mehr schwefelsaures Eisenoxyd oder ein wenig Salpetersäure zugesetzt wurde. Als in die Flüssigkeit eine beträchtliche Menge schwefelsaures Salz geschüttet und dieselbe zwölf Stunden in einen heissen Ofen gestellt worden war, war ihre rothe Farbe wieder verschwunden und ich fand auf dem Grunde der Flüssigkeit eine kleine Quantität lichtgelber Krystalle. Diese Krystalle waren zwar von sehr geringer Grösse, grösser jedoch als die des komensauren Eisenoxyds; sie besassen beträchtlichen Glanz und waren in kaltem Wasser nur schwach löslich. Erhitzt, entzündeten sie sich und hinterliessen eine beträchtliche Menge schwarzen Eisenoxyds, welches zeigte, dass sie aus einem organischen Eisenoxydulsalze bestanden.

Wenn man die Krystalle einer Digestion mit Kalilösung unterwirft, so wird das Eisen als Oxydul gefällt; trennt man die klare alkalische Flüssigkeit und neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure, so bewirkt sie mit schwefelsaurem Eisenoxyd keine rothe Färbung, was deutlich zeigt, dass die Säure in diesen Krystallen nicht Komensäure ist.

XXXVIII.

Ueber die Zusammensetzung der Zuckersäure.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berliner Academie.)

Die Zusammensetzung dieser Säure ist bis jetzt in sofern zweifelhaft gewesen, als die in neueren Zeiten angestellten Untersuchungen, namentlich die von Hess und Thaulow, nicht mit einander übereinstimmten. Hr. Heintz hat deshalb im ver-

gangenen Sommer eine ausführliche Arbeit in H. Rose's Laboratorium angestellt, deren Resultate in der Kürze folgende sind.

Was die Darstellung dieser Säure betrifft, so bediente sich Hr. Heintz einer Methode, welche bei weitem vortheilhafter als die war, die von früheren Chemikern angewandt wurde. Es kommt bei der Darstellung der Zuckersäure durch Einwirkung der Salpetersäure auf Rohrzucker besonders darauf an, die Bildung der Oxalsäure so viel wie möglich zu vermeiden. Man hat diess sonst durch Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser zu erreichen gesucht, wodurch man indessen die Bildung der Oxalsäure nicht verhindert. Was man aber durch Verdünnung der Salpetersäure vergebens zu erreichen suchte, gelingt durch Vermeidung einer zu hohen Temperatur. Lässt man 3 Theile Salpetersäure von einem spec. Gewicht von 1,25 bis 1,30 bei 50° C. auf einen Theil Zucker einwirken, so bilden sich nur Spuren von Oxalsäure, und einige Male gelang es Hrn. Heintz, selbst die kleinsten Spuren derselben zu vermeiden.

Mit der so gebildeten Säure muss man darauf suchen unmittelbar das schwerlösliche saure Kalisalz darzustellen, und diess geschieht am leichtesten durch Sättigung mit kohlensaurem Kali und Zusatz von so viel Essigsäure, dass die Masse schwach darnach riecht. Diese Säure zersetzt, wie beim weinsteinsauren Kali, nur das neutrale, nicht aber das saure Salz. Letzteres krystallisirt, da es etwa 90 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedarf, zum grössten Theile, jedoch äusserst langsam heraus; man muss deshalb die vom ausgeschiedenen Salze getrennte Mutterlauge nicht fortwerfen, weil sich noch nach mehreren Wochen und Monaten Krystalle aus ihr absondern. Das gefärbte Salz, nachdem es zwischen Löschpapier stark gepresst worden, wird einige Male in kochendem Wasser aufgelöst und durch Krystallisation gereinigt. Es wird dadurch, auch ohne Anwendung von Kohle, vollkommen farblos.

Um aus dem sauren Kalisalze die Zuckersäure darzustellen, darf man es nicht in das Bleioxydsalz verwandeln. Es hat nämlich das zuckersaure Bleioxyd die Eigenschaft, sich mit den Bleioxydsalzen, die zu seiner Darstellung angewandt werden, zu eigenthümlichen Doppelsalzen zu verbinden. Man kann daher zur Isolirung der Zuckersäure sich der zuckersauren Baryterde bedienen, welche man genau durch Schwefelsäure zersetzt. Da

aber selbst ein sehr schwacher Ueberschuss von Schwefelsäure beim Abdampfen die Zuckersäure bräunt und schwärzt, und andererseits etwas unzersetztes Baryterdesalz nicht durch Alkohol von der Säure getrennt werden kann, so wählte Hr. Heintz das zuckersaure Cadmiumoxyd zur Darstellung der Säure, indem er dasselbe mit Schwefelwasserstoff zersetzte.

Hr. Heintz erhielt die Zuckersäure durch Abdampfen im Wasserbade bis zur Sirupsdicke und nach vollständigem Austrocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure als eine spröde Masse, die, an die Luft gebracht, augenblicklich Feuchtigkeit anzog und klebrig wurde.

Nach dieser Methode erhielt Hr. Heintz aus 100 Theilen Zucker fast 6 Theile vollkommen reines saures zuckersaures Kali, oder 5 Th. der freien Säure, während die frühere Ausbeute nur $\frac{1}{3}$ Proc. betrug.

Es gelang Hrn. Heintz durchaus nicht, die Zuckersäure krystallisirt zu erhalten, wie diess Guérin Varry und Erdmann*) angeben.

Die Zuckersäure ist ausser in Wasser auch in Alkohol leicht löslich, in Aether aber schwer. An der Luft zersetzt sich die Zuckersäure nicht; die concentrirte Auflösung bedeckt sich nicht einmal mit Schimmel, wohl aber die verdünnte. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie sehr leicht in Oxalsäure verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich, entwickelt schweflige Säure und wird schwarz. Durch Kochen mit einer Auflösung von kaustischem Kali wird sie nicht verändert, wohl aber, wenn sie mit feuchtem Kalihydrat bei etwa 250° C. geschmolzen wird. Sie zerlegt sich dann in ein Atom Oxalsäure und ein Atom Essigsäurehydrat. (6 C 8 H 7 O) = (2 C 3 O) + (4 C 6 H 4 O) + $\dot{\text{H}}$.

Die Auflösung der Zuckersäure fällt das salpetersaure Silberoxyd weder in der Kälte noch beim Kochen. Uebersättigt man aber die Auflösung mit Ammoniak, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder auf, und aus der Auflösung setzt sich nach einiger Zeit metallisches Silber ab. Kocht man die Auflö-

*) Ich habe die Zuckersäure nie krystallisirt gesehen, sie vielmehr ganz wie Hr. Heintz beschrieben. Nur von Guérin sind Krystalle derselben angegeben worden; s. d. Journ. IX. 265. E.

sung, so bedecken sich die Wände des Glases mit einem glänzenden Metallspiegel.

Viele schwerlösliche Salze der Zuckersäure haben die Eigenschaft, sich in der Kälte als flockige Niederschläge abzusetzen, durch Kochen aber zu einer zähen Masse zusammenzuballen und durch längeres Kochen fest zu werden.

Weder die Säure selbst, noch das saure Kali- oder Ammoniaksalz verbreiten bei der trockenen Destillation den Geruch nach verbranntem Zucker, wodurch sie sich leicht von der Weinsteinsäure und ihren Salzen unterscheiden.

Was die Zusammensetzung der Säure betrifft, so hat diese zuerst Guérin Varry zu bestimmen gesucht. Er fand, dass die trockene Säure aus 4 C 6 H 6 O bestände, und nannte sie, weil man sie sich aus Oxalsäure und aus Wasserstoff zusammengesetzt denken kann, *acide oxalhydrique*.

Erdmann hielt sie später nach seinen Untersuchungen für isomerisch mit der Weinsteinsäure und für identisch mit der Metaweinsteinsäure.

Hess bestimmte darauf die Zusammensetzung des sauren Kalisalzes zu 12 C 18 H 15 O + $\dot{K}$. Die Zusammensetzung der trockenen Säure hielt er für 6 C 8 H 7 O, also isomerisch mit der Schleimsäure.

Nach den darauf folgenden Untersuchungen von Thaulow nahm derselbe für die Zusammensetzung der trockenen Säure die Formel 12 C 10 H 11 O an. Er hielt sie aber für eine fünfbasische Säure und glaubte sich dazu durch die Analyse des Bleioxydsalzes berechtigt, dessen Zusammensetzung er zu 12 C 10 H 11 O + 5 $\dot{P}b$ fand. In der wasserhaltigen Säure nahm er 5 Atome Wasser an, und in den verschiedenen von ihm untersuchten Salzen wird dieses Wasser zum Theil durch feuerbeständige Basen, und gänzlich im Bleioxydsalze ersetzt.

Hess bestritt die Richtigkeit dieser Zusammensetzung, und namentlich die des Bleioxydsalzes, in welchem er einen sehr variirenden Gehalt von Bleioxyd fand. Er nahm an, dass in dem Thaulow'schen Bleioxydsalze die Zuckersäure verändert worden wäre, indem es ihm nicht gelang, aus der durch Schwefelwasserstoff geschiedenen Säure das saure Kalisalz wieder darzustellen.

Hr. Heintz hat die Säure selbst nicht einer Analyse unterworfen, da dieselbe im luftleeren Raume, selbst nach mehreren

Wochen, nicht von einem unveränderlichen Gewichte erhalten werden konnte, wohl aber eine grosse Menge ihrer Salze.

Zuckersaures Kali. Die Zusammensetzung des sauren Salzes fand Hr. Heintz nach 2 Analysen 12 C 18 H 15 O + $\dot{K}$; das neutrale Salz, welches er als eine weisse leicht auflösliche krystallinische Salzkruste erhielt, als er die Auflösung des sauren Salzes genau mit Kali sättigte, sie bis zur Sirupsdicke eindampfte und sie darauf mehrere Wochen stehen liess, hatte nach 2 Analysen die Zusammensetzung 6 C 8 H 7 O + $\dot{K}$.

Zuckersaures Natron. Es konnte nicht als saures Salz, sondern nur als neutrales Salz erhalten werden. Es ist höchst zerfliesslich und wurde deshalb einer Analyse nicht unterworfen. — Durch Sättigung des sauren zuckersauren Kali's mit Natron konnte kein Doppelsalz erhalten werden.

Zuckersaures Ammoniak. Die Auflösung des neutralen Salzes trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen Masse ein. Wird die Auflösung desselben erhitzt, so entweicht Ammoniak und man erhält ein leicht krystallisirbares, schwer auflösliches saures Salz, welches bei der Untersuchung die Zusammensetzung 12 C 18 H 15 O + $\dot{N}H_4$ gab.

Zuckersaure Magnesia. Sie wurde durch Kochen einer Auflösung von saurem zuckersaurem Kali mit so wenig Magnesia erhalten, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirte; es scheidet sich dabei als ein schwerlösliches Salz aus, während in der Auflösung neutrales Kalisalz bleibt. Es zeigte, nachdem es bei 100° C. vollkommen getrocknet worden war, bei 3 übereinstimmenden Analysen die Zusammensetzung 6 C 14 H 10 O + $\dot{Mg}$, oder 6 C 8 H 7 O + $\dot{Mg}$ + 3 $\dot{\bar{H}}$.

Zuckersaure Baryterde. Sie wird erhalten, wenn man die Auflösung von saurem zuckersaurem Kali mit Chlorbaryum und Ammoniak versetzt, oder indem man Zuckersäure mit Barytwasser vermischt. Es ist ein schwerlösliches Salz, das wasserfrei ist, denn bei der Untersuchung fand es Hr. Heintz aus 6 C 8 H 7 O + $\dot{Ba}$ zusammengesetzt.

Zuckersaure Kalkerde. Sie ist schwerlöslich; bei der Analyse zeigte sie sich nach der Formel 6 C 10 H 8 O + $\dot{Ca}$ zusammengesetzt. Sie enthält also 1 Atom Wasser.

Zuckersaures Eisenoxydul ist leicht löslich und nicht krystallisirbar; eben so das *zuckersaure Eisenoxyd.*

Zuckersaures Zinkoxyd. Wird neutrales zuckersaures Kali mit schwefelsaurem Zinkoxyd kochend gefällt, das sehr schwerlösliche Salz mit vielem Wasser gekocht, die filtrirte Flüssigkeit wieder erkaltet, so kann man durch mehrfache Wiederholung dieser Operation liniengrosse Krystalle erhalten, die bei der Untersuchung die Zusammensetzung 6C 10H 8O + Żn zeigten, also 1 Atom Wasser enthalten. — Stellt man aber das Salz auf die Weise dar, dass man metallisches Zink in Zuckersäure auflöst, so erhält man ein weisses körniges, in Wasser fast unlösliches, in Zuckersäure aber auflösliches Salz von merkwürdiger Zusammensetzung. Es fand sich nämlich bei mehreren Analysen übereinstimmend zusammengesetzt aus 12 C 18 H 15 O + 2 Żn, oder aus 6 C 8 H 7 O + Żn + $\frac{1}{2}$ Ḣ, also analog der Zusammensetzung des neutralen weinsteinsauren Kali's nach den Untersuchungen von Dumas und vom Grafen Schaffgotsch.

Zuckersaures Cadmiumoxyd. Es ist fast unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heissem Wasser. Nach der Untersuchung besteht es aus 6 C 8 H 7 O + Ċd, ist also wasserfrei.

Zuckersaures Bleioxyd. Die Untersuchungen mit diesem Salze haben zu interessanten Thatsachen geführt. Die Chemiker, welche sich mit der Zusammensetzung der Zuckersäure beschäftigten, haben es vorzugsweise untersucht und sind durch die Untersuchung zu den widersprechendsten Resultaten gekommen.

Wird Zuckersäure mit Bleioxyd gekocht, so entspricht die an dieses Oxyd gebundene Säure genau der Formel 6 C 8 H 7 O, aber es gelingt schwer und doch nur unvollkommen, ein neutrales Salz zu erhalten. Die Analysen gaben darin einen kleinen Ueberschuss von Bleioxyd an; übrigens zeigten sie, dass das zuckersaure Bleioxyd ein wasserfreies Salz sei.

Wird das Salz indessen dargestellt, indem man eine Auflösung von saurem zuckersaurem Kali mit essigsaurem und besonders mit basisch-essigsaurem Bleioxyd kocht, so enthält es, selbst wenn man es mit luftfreiem Wasser auswäscht und unter der Luftpumpe trocknet, Spuren von Kohlensäure, die aber bedeutender sind, wenn man diese Vorsicht unterlässt. Aber ausserdem gaben die Analysen sehr wenig unter sich übereinstimmende Resultate.

Diess brachte Hrn. Heintz auf die Vermuthung, dass das Salz Essigsäure enthalten könne. In der That, als er das Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzte und die vom Schwefelblei

gesonderte Säure lose bedeckt an der Luft stehen liess, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, trat an die Stelle desselben der Geruch nach Essigsäure. Durch Destillation konnte Essigsäure geschieden werden, welche die charakteristische Färbung mit Eisenoxydauflösung nach Sättigung mit einer Base sehr deutlich zeigte. Auch mit salpetersaurer Quecksilberoxydulauflösung wurde damit schwerlösliches essigsaures Quecksilberoxydul erzeugt. Der Rückstand von der Destillation gab, als er mit kohlensaurem Kali gesättigt und mit Essigsäure versetzt wurde, sehr deutliche Krystalle von saurem zuckersaurem Kali. Die Zuckersäure war also nicht, wie Hess vermuthete, durch Essigsäure in ihrer Zusammensetzung verändert worden. Aber die meisten widersprechenden Resultate lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass in dem zuckersauren Bleioxyd variirende Mengen von essigsaurem und kohlensaurem Bleioxyd enthalten waren.

Hr. Heintz hat seine Versuche nicht hinlänglich wiederholt, um mit Sicherheit zu bestimmen, ob ein Doppelsalz von zuckersaurem und essigsaurem Bleioxyd nach einfachen bestimmten Verhältnissen existire. Er stellte aber, indem er Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd mit zuckersaurem Kali kochte, ein krystallinisches Salz dar, welches nach mehreren übereinstimmenden Analysen die Zusammensetzung $(6\,C\,8\,H\,7\,O + \dot{P}b) + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\,\dot{P}b$ hatte. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser und kann daher leicht ausgewaschen werden. Es explodirt vor dem Glühen mit einer schwachen Feuererscheinung und wird schwarz von ausgeschiedener Kohle. Die Salpetersäure ist im Salze leicht durch die bekannte Methode vermittelst Schwefelsäure und Eisenvitriol aufzufinden.

Zuckersaures Wismuthoxyd. Man erhält es, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in vielem Wasser mit neutralem zuckersaurem Kali fällt; das Salz ist unlöslich in kaltem und selbst in kochendem Wasser und lässt sich deshalb vollkommen auswaschen. In Säuren ist es löslich, doch schwer.

Bei den mannigfaltigen Untersuchungen, die Hr. Heintz mit diesem Salze anstellte, konnte er es bei verschiedenen Darstellungen nicht von derselben Zusammensetzung erhalten. Die einfachste Zusammensetzung hatte das Salz, in welchem er die ge-

ringste Menge von Kohlenstoff fand; es entsprach der Formel $6\,C\,8\,H\,7\,O + \ddot{B}i$, war also ein basisches Salz.

Zuckersaures Kupferoxyd. Es konnte weder als einfaches Salz, noch als Doppelsalz mit Kali krystallinisch erhalten werden.

Zuckersaures Silberoxyd. Die Existenz dieses Salzes wird von den meisten Chemikern, welche sich mit der Untersuchung der Zuckersäure beschäftigten, geläugnet. Man erhält es aber, wenn man einen Ueberschuss von neutralem zuckersaurem Kali mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Auf diese Weise erhält man einen weissen Niederschlag, der auch beim Kochen weiss bleibt und dadurch krystallinisch wird. Es besteht dann aus $6\,C\,8\,H\,7\,O + \dot{A}g$, ist also, wie sich vermuthen liess, wasserfrei.

Es gelang Hrn. Heintz auf keine Weise, ein *zuckersaures Aethyloxyd* darzustellen, welche Verbindung für die Kenntniss der Zusammensetzung der wasserfreien Zuckersäure von Wichtigkeit gewesen wäre.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dass in den meisten zuckersauren Salzen das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe von 6 At. zu 8 Atomen ist. Bei keinem, selbst nicht beim Silberoxydsalze, ist der Wasserstoffgehalt geringer, wohl aber ist derselbe bei manchen Salzen grösser, wie bei den Salzen der Magnesia, der Kalkerde und des Zinkoxyds.

Da andrerseits die Zuckersäure mit dem Kali und dem Ammoniak, wie die Weinsteinsäure, saure Salze bildet, so können die Fragen aufgeworfen werden, ob ihr Atom nicht verdoppelt werden und man sie nicht für eine zweibasische Säure erklären müsse, oder ob man jene Salze nicht für Verbindungen von neutralem Salze mit Zuckersäurehydrat betrachten müsse. Für letztere Ansicht sprechen die Zusammensetzung des Doppelsalzes von zuckersaurem und salpetersaurem Bleioxyd und die vergeblichen Versuche, die Hr. Heintz anstellte, um Salze der Zuckersäure mit zwei starken Basen darzustellen.

Hr. Heintz entscheidet sich also für die Zusammensetzung $6\,C\,8\,H\,7\,O$ für die wasserfreie Zuckersäure. — Was aber die Zusammensetzung der Salze der Magnesia, der Kalkerde und des Zinkoxyds betrifft, so muss der Wassergehalt in ihnen als Krystallwasser angesehen werden. Freilich kann derselbe nicht bei 100° aus ihnen ausgetrieben werden, aber genaue Versuche mit

zuckersauren Magnesia überzeugten Hrn. Heintz, dass es derselben bei einer Temperatur von 150° bis 160° geschehen ıne. Das Salz enthält dann einen Magnesiagehalt, der einem sserfreien Salze entspricht, und wird dasselbe mit etwas Was- behandelt, so entwickelt sich eine bedeutende Wärme, indem Salz sich wieder mit Wasser verbindet. Durch Kali konnte lich die Magnesia nicht abgeschieden und auf keine Weise ch Zusatz von Essigsäure saures zuckersaures Kali dargelt werden. Aber Hr. Heintz hatte schon früher die Erfahg gemacht, dass kleine Mengen von Kalkerde und andern en die Entstehung des schwerlöslichen sauren Kalisalzes verdern. Bindet man aber die Säure des erhitzten Magnesiasalan Bleioxyd, so kann aus dem erhaltenen zuckersauren Bleid durch Schwefelwasserstoff eine Säure abgeschieden werden, che alle Eigenschaften der Zuckersäure hat, so dass man mit timmtheit annehmen kann, dass in dem stark erhitzten wasfreien Magnesiasalze die Zusammensetzung der Zuckersäure ıt verändert worden ist.

XXXIX.

Ueber die Zersetzungsproducte der Harnsäure.

Von

William Gregory.

(*Philos. Mag. and Journ. of Science*, *March* 1844. *p.* 186.)

1840 beschrieb ich eine vervollkommnete und sehr ergiebige hode für die Darstellung von Alloxan, Murexid etc.; ich gte aus dem Vorhandensein von Harnstoff unter den Producten Einwirkung des übermangansauren Kali's auf Harnsäure, dass ›big's und Wöhler's Ansicht, nach welcher Harnstoff in Harnsäure präexistirt, für den gegenwärtigen Stand der Wisschaft als wohlbegründet angenommen werden muss; diess ert auch die Wahrscheinlichkeit der Existenz der hypothetischen lsäure, die mit dem Harnstoff in der Harnsäure verbunden aus $C_8\ N_4\ O_4$ zusammengesetzt sei.

Seit dieser Zeit habe ich mich oft mit der Harnsäure beschäf-. 1841 überliess mir Professor Liebig über 2 Pfund harn-

saures Ammoniak, aus welchem ich Harnsäure darstellte, deren ganze Menge ich fast zu Alloxan verarbeitete, so dass ich $1\frac{1}{2}$ Pfund grosse und absolut reine Krystalle davon erhielt. Diess setzte mich nicht nur in den Stand, die Darstellung verschiedener anderer Producte zu untersuchen, sondern ich fand mich auch veranlasst, so viel als möglich die grossen Mengen Mutterlauge vom Alloxan aufzuheben, welche eine grosse Quantität dieses Körpers enthält, aber mit so viel salpetersaurem Ammoniak und freier Salpetersäure vermischt, dass das Alloxan nicht durch Krystallisation davon gereinigt werden konnte, selbst dann nicht, wenn die Flüssigkeit durch Erhitzen ohne Zersetzung hätte concentrirt werden können. Ich werde nun die Resultate meiner übrigens noch nicht vollendeten Untersuchungen mittheilen, in sofern sie hinlänglich feststehen.

1. *Alloxantin.*

Alloxantin erhält man am besten aus der Mutterlauge des Alloxans, wenn dieses auf die von mir angegebene Art dargestellt wird*). Die saure Lösung wird mit 2 bis 3 Theilen Wasser verdünnt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange durchgeleitet, als noch eine Einwirkung stattfindet. Zuerst wird Schwefel ausgeschieden und hierauf eine grosse Menge Alloxantin. Der gemischte Niederschlag wird abtropfen gelassen, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und mit Wasser gekocht, das mit Salzsäure angesäuert ist, bis das Alloxantin völlig gelöst ist, wozu zwischen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit erforderlich ist, selbst wenn genug Wasser für die gänzliche Auflösung vorhanden wäre. Die Lösung wird noch heiss schnell filtrirt; beim Erkalten setzen sich grosse Mengen von Alloxantinkrystallen ab. Die Menge erreicht in 24 Stunden ihr Maximum und der in der sauren Mutterlauge zurückgehaltene Rest ist sehr klein; dieser kann jedoch durch Concentration erhalten werden. Auf diese Art erhielt ich aus der oben erwähnten Mutterlauge des Alloxans, obgleich ein Theil davon zu andern Versuchen benutzt wurde, über 8 Unzen reines Alloxantin.

---

*) *Turner's Chemistry*, 7. edition.

2. *Dialursaures Ammoniak.*

Dieses Salz kann ebenfalls in Menge aus der Mutterlauge des Alloxans, so wie aus der des Alloxantins erhalten werden. Ammoniak wird in der Kälte vorsichtig zugesetzt, so dass ein kleiner Ueberschuss von Säure bleibt; hierauf wird ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zugesetzt, bis sich der anfangs niedergeschlagene Schwefel wieder gelöst hat. Das dialursaure Ammoniak wird in der Kälte in solcher Menge gebildet, dass die Flüssigkeit dick wird. Durch Erwärmen kann es in der Flüssigkeit aufgelöst werden, woraus es sich beim Erkalten in Krystallen absetzt. Man muss darauf achten, dass nichts in der heissen Flüssigkeit ungelöst geblieben ist; sollte diess der Fall sein, so setzt man, da es wahrscheinlich Schwefel ist, ein wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu, wodurch die Flüssigkeit klar wird. Das krystallisirte dialursaure Ammoniak wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, zuerst mit einer schwachen Lösung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, dann mit Alkohol, zu dem so viel Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt ist, dass er eine hellgelbe Farbe angenommen hat, und zuletzt mit reinem Alkohol, bis er völlig farblos und rein durchgeht. Das Salz wird schnell, während es noch auf dem Filter ist, zwischen Fliesspapier ausgepresst und endlich im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Sollte es nicht rein sein, so muss es wieder in Wasser, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt ist, aufgelöst werden und die erhaltenen Krystalle müssen, wie oben angegeben, ausgewaschen werden. Ich habe auf diesem Wege dieses Salz in grosser Menge, trocken und völlig rein dargestellt, mit nur einem geringen Anflug von Fleischroth. Wird es bei Luftzutritt getrocknet, ohne Anwendung von Alkohol und Schwefelwasserstoff-Ammoniak ausgewaschen und gelind erwärmt, so wird es blutroth.

Das reine dialursaure Ammoniak bildet kleine prismatische Krystalle, welche getrocknet zu hellen dicken Massen von schwachem Seidenglanz zusammenhängen. Ich benutzte die grosse Menge des Salzes, um die Analyse zu wiederholen, und bestimmte den Stickstoff nach der Methode von Varrentrapp und Will. Einige Analysen führte ich selbst aus und eine Hr. Keller; die Resultate werde ich nicht wiederholen, da sie gänzlich mit denen von Liebig und Wöhler übereinstimmen.

3. *Dialursäure.*

Liebig und Wöhler versuchten vergebens, diese Säure in freiem Zustande zu erhalten; die Ursache lag ohne Zweifel in den sehr kleinen Mengen, mit denen sie die Versuche anstellten. Ich fand, dass man sie leicht erhalten kann, wenn man das vorhergehende Salz mit Hülfe von Wärme in einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure auflöst. Die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine Menge wenig löslicher Krystalle aus, die denen des Alloxantins nicht unähnlich, aber doch sehr unterscheidbar von ihnen sind; diese Krystalle sind Dialursäure. Sie besitzt stark saure Reaction, neutralisirt leicht die alkalischen Basen, indem sie mit Ammoniak das vorhergehende Salz, mit Kali ein wenig lösliches Salz in harten Krystallen, und mit Baryt ein unlösliches oder sehr wenig lösliches Pulver bildet. Die letztern Salze erhält man durch Zusatz von Dialursäure zu löslichen Salzen von Kali oder Baryt, so dass also die Verwandtschaft der Säure stark ist.

Die Dialursäure ist jedoch im ungebundenen Zustande, das ist, wenn sie in Wasser gelöst ist, nicht sehr beständig. Sie geht, der Luft ausgesetzt, nach und nach in Alloxantin über, wobei sie ohne Zweifel Sauerstoff absorbirt. Die Veränderung kann man aus dem durch Barytwasser erzeugten Niederschlage folgern; ist dieser weiss, so hat sie keine Veränderung erlitten; je nachdem er aber blass fleischfarben, purpurroth oder violett ist, wird das verhältnissmässige Zunehmen des Alloxantins angezeigt. Selbst diejenigen Krystalle, welche einen oder zwei Tage in der Flüssigkeit geblieben sind, aus welcher sie krystallisirten, waren theilweise in Alloxantin übergegangen.

Ich stellte mehrere Analysen, sowohl mit der Säure selbst, als auch mit ihren Verbindungen mit Kali und Baryt an. Die Details sollen später folgen; für jetzt will ich blos anzeigen, dass diese Analysen mit der von Liebig und Wöhler gegebenen hypothetischen Formel übereinstimmen; sie ist nämlich $C_8 N_4 H_8 O_8 = C_8 N_4 H_6 O_7 + H_2O$, in welcher H_2O durch MO scheint vertreten werden zu können. Merkwürdig ist, dass Uril oder Urilsäure $C_8 N_4 O_4 + H_8 O_4 = 4$ Atome Wasser, die Elemente der Dialursäure enthält.

Es ist möglich, dass Liebig und Wöhler bei demselben

Verfahren, wie ich es anwandte, ebenfalls Krystalle von Dialursäure erhielten, die aber wahrscheinlich, ehe sie untersucht wurden, theilweise in Alloxantin übergegangen waren*). In der That lassen mich meine Versuche glauben, dass die von diesen Chemikern als dimorphes Alloxantin beschriebene Substanz nichts Anderes als Dialursäure war, die mehr oder weniger in Alloxantin übergegangen war und wahrscheinlich ihre ursprüngliche Form beibehalten hatte; oder sie haben vielleicht ein Gemisch von Krystallen beider Körper untersucht, in welchem die der Dialursäure zufällig die grössern und besten waren. Ein solches Gemisch würde natürlich bei der Analyse dem Alloxantin ziemlich annähernde Resultate geben, da dieses dieselben Elemente wie Dialursäure, + 2 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff enthält. Liebig und Wöhler haben schon gefunden, und meine Versuche bestätigen diese Angabe, dass die durch Kochen von dialursaurem Ammoniak mit einer Säure erhaltene Flüssigkeit, wenn sie einige Zeit stehen gelassen wird, Krystalle von Alloxantin absetzt, die allerdings mit der während des Erkaltens abgeschiedenen Dialursäure gemischt gefunden werden, wenn nicht letztere zuvor getrennt wurde.

Die Salze der Dialursäure im trocknen Zustande sind völlig beständig. Ich bin noch mit der Untersuchung dieser merkwürdigen Säure und ihrer Salze beschäftigt.

4. *Saures thionursaures Ammoniak.*

Dieses Salz, aus welchem nach Liebig und Wöhler die Uramilsäure am besten erhalten werden kann, kann in ziemlicher Menge erhalten werden, wenn neutrales thionursaures Ammoniak in heissem Wasser aufgelöst und genau so viel Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird, dass 1 Aequivalent Chlorwasserstoffsäure 1 Aequivalent Salz entspricht, welches 2 Aequivalente Ammoniak enthält; das eine Aequivalent desselben wird von der Salzsäure aufgenommen, und wenn die Flüssigkeit gelinde bis zu einem kleinen Volumen abgedampft ist, so scheidet sich das saure (einbasische) thionursaure Ammoniak in weichen Krusten aus, die zu Boden sinken und aus sehr kleinen Krystallen bestehen. Ich habe noch nicht versucht, aus diesem Salze oder auf anderem

*) Annalen der Pharmacie, XXVI. 280.

Wege die Uramilsäure darzustellen, und Prof. Liebig theilte mir mit, dass weder er noch Prof. Wöhler so glücklich gewesen seien, sie wieder zu erhalten. Es kann jedoch kaum bezweifelt werden, dass durch eine leichte und sichere Darstellungsweise für Thionursäure bald alle wesentlichen Bedingungen für die Bildung der Uramilsäure werden bestimmt werden. Das saure thionursaure Ammoniak selbst, so wie alle jetzt erwähnten Verbindungen, habe ich mir unzenweise dargestellt, ohne dass es mir einmal missglückte.

5. *Alloxanschweflige Säure.*

Liebig und Wöhler geben an, dass eine Lösung von Alloxan in schwefliger Säure bei langsamem Abdampfen breite, tafelförmige, saure Krystalle liefere, welche nicht Thionursäure sind (da diese die Elemente von Ammoniak ausser Alloxan und schwefliger Säure fordert), da sie bei Zusatz von Ammoniak nicht thionursaures Ammoniak, sondern ein gänzlich verschiedenes gelatinöses Salz bilden, das nicht weiter untersucht worden ist. Ich habe diese Krystalle nicht untersucht und habe sie bis jetzt noch nicht gesehen; aber ich habe auf andere Weise ein Salz erhalten, dessen Säure aus Alloxan und schwefliger Säure zusammengesetzt zu sein scheint.

Um dieses Salz zu erhalten, löst man Alloxan in möglichst wenig kaltem Wasser und setzt hierzu einen geringen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser. Hierauf setzt man sorgfältig eine Lösung von kaustischem Kali hinzu, bis eine schwache alkalische Reaction eintritt. Aus der kalten Lösung wird sich in kurzer Zeit, mitunter plötzlich, ein Salz in harten glänzenden Krystallen absetzen, die man durch Umkrystallisiren leicht von beträchtlicher Grösse erhalten kann; sie sind völlig weiss, durchsichtig und von herrlichem Glanz. Das neue Salz kann in ziemlicher Menge und mit der grössten Leichtigkeit erhalten werden. Ich habe noch nicht versucht, die Säure zu isoliren, aber die Analyse ihrer Salze zeigt, dass sie aus zwei Atomen schwefliger Säure und einem Atom Alloxan zusammengesetzt ist. Sie unterscheidet sich von der Thionursäure durch Abwesenheit eines Aequivalents Ammoniak und ist wahrscheinlich einbasisch, während Thionursäure zweibasisch ist. Die analytischen Angaben, welche diese neue Säure, die ich vor-

chlage alloxanschweflige Säure zu nennen, bestätigen, werden ach Vollendung der Untersuchung ihrer Eigenschaften veröffentcht werden. Es ist wahrscheinlich, dass die obenerwähnten rossen tafelförmigen Krystalle nichts weiter sind als alloxanchweflige Säure im freien Zustande.

6. *Alloxansäure.*

Wenn reines Alloxantin in destillirtem Wasser aufgelöst und die kalte Lösung stehen gelassen wird, so verliert es nach und nach die Eigenschaft, mit Barytwasser einen violetten Niederschlag zu geben, und bringt zuletzt einen weissen Niederschlag hervor.

Die Flüssigkeit ist nun sauer und giebt, wenn sie vorsichtig zur Trockne abgedampft wird, Krystalle, die sowohl in Wasser als in Alkohol löslich sind und alle Eigenschaften der Alloxansäure besitzen. Professor Liebig hatte die Güte, von mir erhaltene Krystalle zu untersuchen, und betrachtete sie als Alloxansäure, wofür ich sie vorher gehalten hatte. Zur Analyse hielt ich sie für nicht rein genug und ausserdem konnte die Analyse derselben wenig Licht über diesen Gegenstand verbreiten, da die krystallisirte Alloxansäure dieselbe Zusammensetzung in 100 Theilen hat wie wasserfreies Alloxan, und nur dadurch vom Alloxantin verschieden ist, dass es 2 Atome Wasserstoff weniger enthält.

Sollte diese Beobachtung gegründet sein, so dürfte es schwer sein, die Bildung von Alloxansäure bei diesem Versuche zu erklären. Es scheint keine andere Verbindung gebildet zu werden, und die Umwandlung geht sowohl in dicht verkorkten und vollen Gefässen, als beim Zutritt der Luft vor sich. Ueberdiess, wenn Alloxantin oxydirt wird, entsteht nicht Alloxansäure, sondern Alloxan, und dann ist keine Basis vorhanden, die die Erzeugung der Säure verursachte.

Es ist möglich, dass diese Säure keine wirkliche Alloxansäure ist, obgleich sie in ihren Reactionen völlig mit ihr übereinstimmt. In diesem Falle ist es sehr wahrscheinlich, dass sie mit Alloxantin isomer ist, wie Alloxansäure mit Alloxan. Es ist jedenfalls unmöglich einzusehen, wie die 2 Atome Wasserstoff sich getrennt haben, wenn die Säure wirklich Alloxansäure ist.

XL.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf das Wachs.

Von

Robert Warington und **W. Francis.**

(*Philosoph. Magaz. and Journ. of Science, January* 1844. *p.* 17.)

Wenige Gegenstände haben in der neuern Zeit so die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen als die Fettbildung im thierischen Organismus, ein Gegenstand, der von der höchsten Wichtigkeit sowohl für die Wissenschaft als auch für deren Anwendung auf die Landwirthschaft ist.

Zwei Theorien sind aufgestellt worden, den Ursprung des Fettes zu erklären: Die eine ist von Liebig, welcher annimmt, dass das Fett durch Umwandlung von Zucker, Stärke und andern nicht stickstoffhaltigen Körpern während des Verdauungsprocesses gebildet wird. Diese Ansicht wird durch verschiedene analoge Processe und Zersetzungen unterstützt, als z. B. durch die Umwandlung von Amygdalin in Bittermandelöl, von Salicin in Spiräaöl, so wie auch durch die Bildung von Oenanthsäureäther bei der Gährung stärkemehlhaltiger Substanzen, welches überdiess, wie von Wöhler gezeigt worden ist, bei der Destillation leicht in Margarinsäure übergeht. Nach der andern Theorie, die von Dumas, Boussingault und Payen*) aufgestellt ist, kann keine Fettbildung im Körper stattfinden, sondern es sei das Fett bereits fertig gebildet in den verschiedenen Stoffen des Pflanzenreichs vorhanden, welche gewöhnlich als Nahrungsmittel dienen.

Von grosser Wichtigkeit für die letztere Ansicht sind die von Lewy**) gemachten Beobachtungen, durch welche er zeigt, dass durch Kochen von gereinigtem Bienenwachs mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali, oder durch Erhitzen von Cerin, einem Hauptbestandtheile des Wachses, mit Kali und Kalk bei der Temperatur eines Metallbades, eine Verseifung vor sich geht und eine in Wasser völlig lösliche Verbindung erzeugt wird, aus welcher durch Säuren ein fettiger Körper aus-

---

*) Dieses Journal XXX. 65.

**) *Comptes rendus*, No. XIV. Avril 3. 1843. p. 675.

geschieden wird, der die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Stearinsäure besitzt.

Diese Angaben, welche anscheinend gänzlich dem widersprechen, was bis jetzt über die Natur dieser Substanz und ihr Verhalten gegen alkalische Basen bekannt gewesen war, so wie die Leichtigkeit, mit welcher man später reine Stearinsäure darstellen könnte, veranlassten uns, einige von Lewy's Versuchen zu wiederholen.

Ehe wir jedoch zu den erhaltenen Resultaten genauer übergehen, scheint es hier am richtigen Orte zu sein, in kurzen Umrissen die durch frühere Beobachter erhaltenen Resultate anzuführen.

Nach den Untersuchungen von Boudet, Boissenot*) und Ettling**) ist Wachs ein Gemisch von Cerin und Myricin, welche leicht durch Alkohol von einander getrennt werden können, in welchem letzteres fast unlöslich ist. Das Cerin, welches sich beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung ausscheidet, ist selbst wieder eine Verbindung von Ceraïn und Margarinsäure; diese können durch Behandlung mit kaustischem Kali getrennt werden, welches mit der Margarinsäure eine Seife bildet, ohne auf das Ceraïn einzuwirken.

Ettling analysirte Ceraïn und Myricin und fand, dass sie isomer und in 100 Theilen folgendermaassen zusammengesetzt seien:

	Ceraïn.	Myricin.
Kohlenstoff	80,44	80,01
Wasserstoff	13,75	13,85
Sauerstoff	5,81	6,14
	100,00	100,00.

Hess***) und van der Vliet†) betrachten das Wachs als eine einfache Substanz, welche im gewöhnlichen gelben Wachs mit einem Farbstoffe und in dem weissen Wachs mit Ceraïnsäure verbunden ist, und die zusammengesetzt ist aus:

*) *Journ. de Pharm. vol. XIII. p.* 43.

**) Annalen der Pharmacie, Bd. II. S. 253.

***) Annal. der Pharm. XXVII. S. 8.

†) *Bulletin de Neerlande, No. XVII.* 1838.

Kohlenstoff	81,52
Wasserstoff	13,23
Sauerstoff	5,25
	100,00.

Hess behauptet, dass es keine Margarinsäure enthalte und weder Cerin noch Ceraïn bilde.

Die Versuche von Ettling, nach welchen Wachs eine Verbindung von Cerin und Myricin ist, sind jedoch von Lewy bestätigt worden, welcher sie isomer und in 100 Theilen zusammengesetzt findet aus:

Kohlenstoff	80,31
Wasserstoff	13,38
Sauerstoff	6,30.

Berzelius giebt in der dritten deutschen Ausgabe seines „Lehrbuchs der Chemie," Bd. VI. S. 513 an, dass Wachs durch kaustische Alkalien in eine Art von Seife umgewandelt werde, aber die gebildete Verbindung sei schwer löslich in Wasser und scheide sich rahmartig auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab; dieser Rahm kann zu einer sehr harten Seife geschmolzen werden, und Säuren scheiden das *Wachs* mit beinahe unveränderten Eigenschaften ab.

Bei sechsstündigem Kochen von Wachs mit kaustischem Kali beobachteten wir genau die von Berzelius beschriebenen Erscheinungen, es wurde deutlich angegriffen, vermehrte sein Volumen und eine rahmartige, in Wasser wenig lösliche Masse schied sich auf der Flüssigkeit ab. Schmilzt man Wachs und tröpfelt geschmolzenes kaustisches Kali hinzu, so entwickelt sich eine kleine Menge Gas, und die ganze flüssige Masse wird in wenig Secunden zu einem dicken, gelatinösen, bernsteinfarbigen, seifigen Brei umgewandelt, der fast völlig löslich in einer grossen Menge Wasser war. Aus der Auflösung wurde es durch Zusatz von gewöhnlichem Salz rahmartig ausgeschieden, gewaschen, wieder aufgelöst und Chlorwasserstoffsäure zugesetzt; diese schied eine farblose ölige Flüssigkeit ab, die beim Kochen zu einer wachsartigen, zerreiblichen Substanz gerann. Nachdem es mit kochendem Wasser gut ausgesüsst worden war, um es von der Chlorwasserstoffsäure zu befreien, wurde es mit Alkohol behandelt, in welchem es beim Erwärmen vollkommen löslich

war; beim Erkalten schied es sich aus dieser Lösung krystallinisch ab. Durch diese Erscheinungen waren wir geneigt, anzunehmen, dass eine Umwandlung von Wachs in Stearinsäure stattgefunden habe, aber die alkoholische Lösung der vorausgesetzten Säure wirkte nicht im Geringsten auf blaues Lakmuspapier, und wenn sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht wurde, so entwickelte sich nicht eine Spur Kohlensäure. Ihr Schmelzpunct wurde auf 74° C. bestimmt, und die geschmolzene Masse zeigte beim Erkalten nicht die schwächste Spur einer krystallinischen Structur; sie konnte daher unmöglich Stearinsäure sein, und deswegen stellten wir folgende Analyse an:

0,346 Gr. Substanz, die sechs Stunden im Wasserbade getrocknet war, um jede Spur Alkohol zu entfernen, gab beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,427 Wasser und 1,005 Kohlensäure, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,31
Wasserstoff	13,70
Sauerstoff	5,99
	100,00.

Sie ist daher bedeutend verschieden von der Stearinsäure, denn die alkoholische Lösung derselben röthet Lakmuspapier, entwickelt Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron, gerinnt zu einer festen Masse, welche eine krystallinische Structur zeigt und deren Zusammensetzung von Liebig, Redtenbacher und andern Chemikern gefunden wurde zu:

76,69	Kohlenstoff
12,70	Wasserstoff
10,61	Sauerstoff
100,00.	

Vergleicht man die aus unsrer Analyse erhaltenen Resultate, so sieht man sofort, dass diese Substanz genau dieselbe Zusammensetzung giebt wie die von Ettling für das Çeraïn aufgestellte, mit welchem es daher isomer, wenn nicht identisch ist. Die hauptsächlichen Eigenschaften des Ceraïns sind, dass es bei 70° C. schmilzt und beim Erkalten eine harte bröcklige Masse bildet. Es ist in kaltem Alkohol nicht löslich und sehr wenig in heissem; durch Erkalten der alkoholischen Lösung wird es gela-

tinös, aber bei langsamem Erkalten kann es krystallinisch erhalten werden; es ist nicht verseifbar. Der von uns untersuchte Körper schmilzt bei 74° C., bildet beim Erkalten eine bröckliche wachsartige Masse, löst sich leicht in heissem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten krystallisirt; es bildet mit Kali eine Art Seife; es treibt aus kohlensaurem Natron keine Kohlensäure aus und besitzt keine sauren Eigenschaften. Man sieht hieraus, dass die von uns erhaltenen Resultate ziemlich gut mit den von Berzelius und Ettling erhaltenen übereinstimmen. Wir hoffen, bei einer spätern Gelegenheit Einiges über mehrere merkwürdige Erscheinungen, welche wir bei unsern Versuchen über diesen Gegenstand beobachteten, mittheilen zu können; für jetzt schlagen wir für den von uns untersuchten Körper den Namen *Pseudoceraïn* vor, bis wir durch fernere Untersuchungen die Verschiedenheiten werden beseitigt haben, welche für jetzt zwischen seinen Eigenschaften und den von Ettling für das Ceraïn angegebenen zu bestehen scheinen.

XLI.

Ueber eine neue Art der Bereitung des Anilins.

Von

Aug. Laurent.

(*Compt. rend. XVII.* 26. *Dec.* 1848. *p.* 1366—68.)

Ich habe mit Hrn. Hoffmann einige Versuche über die Bereitung des Anilins angestellt. Ich glaube, dass die Idee, welche uns bei dieser Arbeit zur Führerin gedient hat, die Chemiker wird interessiren können.

Da das Anilin betrachtet werden kann als das Amid der Phensäure (*l'Acide phénique*)

$$\text{Phensäure } C_{24}H_{12}O_2$$
$$\text{Anilin } C_{24}H_{10}, H_4N_2,$$

so konnten wir hoffen, durch die Einwirkung von Ammoniak die Säure in Amid zu verwandeln. Man musste haben:

$$C_{24}H_{12}O_2 + H_6N_2 = C_{24}H_{14}N_2 + H_4O_2.$$

Da das phensaure Ammoniak bei der Destillation sich sehr leicht

in Säure und in Ammoniak zersetzt, so haben wir anfangs versucht, beide Körper bei der Temperatur des Rothglühens auf einander wirken zu lassen, aber ohne Erfolg. Folgendes ist der Gedanke, den ich Hrn. Liebig mittheilte, welcher unsern Versuch unterstützte.

Nehmen wir an, dass das Ammoniak bei der Temperatur des Rothglühens die Phensäure reduciren und Wasser bilden könne; man wird dann, wenn die Ideen, welche ich hinsichtlich der Substitutionen mitgetheilt habe, wahr sind, nicht Anilin, sondern eine isomere Verbindung erhalten. Die rationelle Formel der Phensäure nämlich muss ausgedrückt werden durch:

$$C_{24}\,H_{12} + O_2$$

Fügt man Ammoniak hinzu $H_4\,H_2\,N_2$

Abgezogen H_4 O_2

Es bleibt $C_{24}\,H_{12} + H_2\,N_2$,

d. h. Phensäure, in welcher 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind durch 2 Atome Imid.

Das Anilin nun enthält nicht Imid, sondern Amid, welches sich sehr leicht durch die zwei Methoden, welche zu seiner Bereitung dienen, beweisen lässt.

Erste Methode.

Das Phen (Benzen) $= C_{24}\,H_{12}$

giebt mit Salpetersäure

das Nitrophenas $= C_{24}\,H_{10}\,(N_2\,O_4)$;

dieses giebt mit Schwefelwasserstoff, indem H_4 an die Stelle von O_4 treten,

das Amidophenas (Anilin) $= C_{24}\,H_{10}\,(N_2\,H_4)$.

Zweite Methode.

Die rationelle Formel der Anthranilsäure ist folgende:

$$C_4\,C_{24}\,H_{10}\,(N_2\,H_4) + O_4$$

Davon abgezogen C_4 O_4

erhält man

das Anilin $C_{24}\,H_{10}\,(N_2\,H_4)$.

Ich bemerkte Hrn. Liebig, dass wir es nur würden er-

halten können, wenn wir das phensaure Ammoniak bei einer höheren Temperatur längere Zeit erhalten könnten.

Nämlich, wenn das phensaure Ammoniak sich erst bei 300 Grad zum Beispiel zersetzen könnte, so wird diese Temperatur vielleicht hinreichend sein, um dem Wasserstoffe des Ammoniaks zu gestatten, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden. Man wird alsdann haben:

das phensaure Ammoniak	$C_{24}\ H_{10}\ (H_8\ N_2) + O_2$
Abgezogen	$H_4 \quad O_2$
Es bleibt Anilin	$C_{24}\ H_{10}\ (H_4\ N_2)$.

Unser Versuch gab uns kein günstiges Resultat. Das Anilin und das Ammoniak gingen durch eine rothglühende Röhre, ohne sich gegenseitig zu zersetzen.

Wir haben alsdann das phensaure Ammoniak in eine Röhre von sehr dickem Glase gethan, welche wir an der Lampe zuschmolzen und dieselbe darauf einige Augenblicke lang mittelst eines Oelbades einer Temperatur von c. 260 Grad aussetzten. Beim Erkalten haben wir Spuren von Anilin im Producte gefunden.

Wir haben den Versuch wiederholt, aber die Röhre in einen Ofen gelegt, dessen Temperatur variirte von 100 bis 300 Grad, und wir haben sie in demselben 2 bis 3 Wochen lang liegen lassen. Beim Zerbrechen der Röhre fanden wir eine ziemlich grosse Menge Anilin. Es ist ganz klar, dass dieses der Zersetzung des phensauren Ammoniaks seinen Ursprung verdankt und nicht der gegenseitigen Zersetzung der Phensäure und des Ammoniaks, weil diese beiden Körper nicht bei einer Rothglühhitze auf einander einwirken.

Man sieht die Möglichkeit, Chinin, Morphin u. s. w. zu bereiten, wenn es erst Verbindungen zu entdecken gelungen ist, welche der Phensäure analog sind.

XLII.
Analyse einiger Sorten von Ochsenblut.

Von

E. T. W. von Baumhauer.

(*Scheikund. Onderzoek. I. Deel. S.* 511.)

Bei den folgenden Analysen habe ich die von Berzelius angegebene Methode befolgt, da sie noch am ersten einigermaassen sichere Resultate zu geben scheint. Dass nichtsdestoweniger eine Analyse des Blutes, wie sie auch angestellt werden mag, immer höchst ungenau bleibt, folgt schon daraus, dass noch nur sehr wenige von den Bestandtheilen des Blutes ihrer Natur nach gut bekannt sind. Das Hämatin ist, wie ich selbst gefunden habe, unmöglich genau zu bestimmen, da man dasselbe nicht so aus dem Blutkuchen ausziehen kann, dass dieser farblos zurückbleibt; bei der quantitativen Bestimmung ist deswegen stets ein Verlust zu erwarten.

Es folgt also, dass Analysen des Blutes bei der geringen Kenntniss, die wir gegenwärtig noch von den Bestandtheilen desselben besitzen, von geringem Werthe sind. Das einzige Interesse, welches die hier mitzutheilenden gewähren können, besteht darin, dass aus einer vergleichenden Analyse des Blutes eines gesunden Rindes mit dem Blute von lungenkranken Rindern, welches zu verschiedenen Zeitpuncten der Krankheit ausgelassen wurde, ersehen werden kann, welche Bestandtheile in dem einen Blute ihrer Quantität nach vermehrt, welche vermindert sind, um dadurch vielleicht zu der Bestimmung der Natur der Krankheit zu gelangen.

Das Blut, welches der Analyse unterworfen wurde, ist vom Prof. A. Numan dem Prof. Mulder, welcher mich mit der Untersuchung desselben beauftragte, übergeben worden.

I. Blut, gelassen aus der Halsader eines gesunden zweijährigen Rindes, am 23. Juni 1842.

II. Blut, gelassen aus der Halsader eines lungenkranken fünfjährigen Rindes im Anfange der Krankheit, Mittags den 26. Juni 1842, nachdem man am Morgen dieses Tages die ersten Kennzeichen der Krankheit wahrgenommen hatte.

III. Blut, gelassen aus der Halsader eines lungenkranken, drittehalb Jahre alten Rindes, in dem letzten Abschnitte der Krankheit und zwar fünf Stunden vor dem Tode, am 23. Juni 1842.

In allen drei Blutsorten hatte sich, als sie mir zur Untersuchung übergeben wurden, die Placenta bereits gebildet; weswegen die Bestimmung des specif. Gewichtes unmöglich war.

Nr. 2 war stark entzündet, während Nr. 3 nur mit einer dünnen Entzündungshaut bedeckt war; die Entzündungskrusten hatten das Eigenthümliche, dass sie keine glatte Oberfläche zeigten, sondern wie aus einer Menge speckartiger Geschwülste zu bestehen schienen.

Das Serum von Nr. 1 war dunkelroth von Farbe, wurde jedoch nach Verlauf von einigen Tagen gelb, und eine Menge Farbstoff senkte sich zu Boden; dasselbe reagirte schwach alkalisch.

Das Serum von Nr. 2 hatte die Farbe und Fliessbarkeit des warmen Olivenöls und reagirte ebenfalls alkalisch.

Das Serum von Nr. 3 war hellroth und reagirte alkalisch.

Die Menge an Serum und Placenta wurde für die drei Blutsorten sogleich nach dem Empfange bestimmt.

I. 1281,300 Gr. Blut gaben an Serum 627,900
Placenta 653,400
II. 1178,200 Gr. Blut gaben an Serum 282,600
Placenta 895,600
III. 776,500 Gr. Blut gaben an Serum 105,700
Placenta 670,800.

Also in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Serum	49,005	23,986	13,612
Placenta	50,995	76,014	86,388.

Die betreffende Menge Serum und von serumfreier Placenta wurde auf folgende Weise bestimmt:

Ein abgewogenes Stück der in dem Serum schwimmenden Placenta wurde in Scheiben geschnitten und diese zwischen zwei abgewogenen Filtern und Filtrirpapier, so dass dieses erneut werden konnte, so lange ausgepresst, bis kein Serum mehr abgegeben wurde. Die Filter wurden darauf mit der ausgepressten Placenta bei 100° C. getrocknet und dann gewogen.

I. 7,508 Gr. Placenta gaben an Serum 7,187
serumfreier Placenta 0,321
II. 19,950 Gr. Placenta gaben an Serum 17,140
serumfreier Placenta 2,810
III. 39,600 Gr. Placenta gaben an Serum 36,140
serumfreier Placenta 3,460.

Also enthält das Blut in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Serum	97,820	89,293	92,452
serumfreie Placenta	2,180	10,707	7,548.

Diese letztere Bestimmung diente mir bei der ganzen Anase, um die gefundenen Mengen verschiedener Stoffe auf 100 heile Blut zu berechnen. Ich betrachte das Blut nach der Coaulation als bestehend aus Serum, worin eine wasserfreie Plaenta schwimmt, welche zusammengesetzt ist aus Fibrin, Häman, Fett und unorganischen Salzen.

1. *Wasser.*

Eine abgewogene Menge Serum und ebenfalls eine Quantität rumhaltiger Placenta wurden bei 100° C. getrocknet und geogen.

I. 37,370 Gr. Serum gaben an Wasser 33,213
fester Substanz 4,157
39,630 Gr. Placenta gaben an Wasser 30,070
fester Substanz 9,560
II. 76,650 Gr. Serum gaben an Wasser 69,295
fester Substanz 7,355
139,800 Gr. Placenta gaben an Wasser 108,422
fester Substanz 31,378
III. 19,223 Gr. Serum gaben an Wasser 17,677
fester Substanz 1,546
27,230 Gr. Placenta gaben an Wasser 22,248
fester Substanz 4,982.

Also enthält das Blut in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Wasser	86,940	80,726	85,018
feste Substanz	13,060	19,274	14,982.

2. *Fibrin.*

Die Fibrinmenge wurde bestimmt, indem ein abgewogenes

Stück der serumhaltigen Placenta in einem leinenen Lappen i
Wasser von 30° C. so lange ausgewaschen wurde, bis das
ser, welches oft erneut wurde, nicht mehr gefärbt wurde
Fibrin, welches jetzt ganz weiss war, wurde bei 100° C. get
net und gewogen.

I.	52,436 Gr. Placenta gaben an Fibrin	0,786
II.	31,550 Gr. - - - -	0,767
III.	57,616 Gr. - - - -	1,841.

Das Fibrin wurde darauf zur Entfernung des Fettes e
Male mit Alkohol gekocht und darauf mit Aether ausgewasch

I.	0,699 Fibrin gaben fettfreies Fibrin	0,695
	Fett	0,004
II.	0,713 Fibrin gaben fettfreies Fibrin	0,682
	Fett	0,031
III.	1,605 Fibrin gaben fettfreies Fibrin	1,594
	Fett	0,011.

Endlich wurde das Fibrin verbrannt, um den Gehalt a
zen zu bestimmen.

I.	0,695 fettfreies Fibrin gaben an Salzen	0,003
II.	0,682 - - - - -	0,012
III.	1,594 - - - - -	0,010.

Also enthält das Blut in 100 Theilen:

Reines Fibrin	0,756	1,737	2,725
Fett aus dem Fibrin	0,004	0,080	0,018
Asche von dem Fibrin	0,005	0,031	0,017.

3. *Albumin.*

Eine Quantität Serum wurde im luftleeren Raum über Sc
felsäure getrocknet und darauf gewogen, diess getrocknete S
mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit filtrirt und die I
gut mit Wasser ausgewaschen. Die beinahe wasserhelle A
sung von Albumin wurde gekocht, wodurch das Albumin co
lirte; das coagulirte Albumin wurde auf einem Filter gesam
und die Flüssigkeit verdampft. Das Albumin wurde mit Alk
gekocht und mit Aether ausgewaschen, bei 100° C. getro
und gewogen; durch das Verbrennen wurde endlich der A
gehalt bestimmt. Die eingedampfte Flüssigkeit hinterliess e
in Wasser auflöslichen Extractivstoff und einige Krystalle
Chlornatrium.

Der Theil des trocknen Serums, der nicht vom Wasser war
gelöst worden, bestand in Salzen, die unauflöslich geworden
ren, also wahrscheinlich aus Bicarbonaten, welche in Carbo-
e sich umgeändert hatten, und aus Kieselerde. Die Menge
rselben jedoch wurde, eben so wenig als das durch Alkohol
sgezogene Fett, hier in Rechnung gebracht, da zur Bestimmung
rselben ein besonderer Versuch angestellt wurde.

I. 2,289 Gr. trocknes Serum gaben in Wasser unauflösliche

Salze	0,084
coagulirtes Albumin	1,328
Extractivstoff, auflöslich in Wasser	0,451
Verlust und Fett	0,426

328 Gr. Albumin gaben nach dem Verbrennen an Asche 0,022.

Also enthalten 2,289 trocknes Serum:

Albumin	1,306
Extractivstoff	0,451.

II. 2,710 Gr. trocknes Serum gaben in Wasser unauflös-

liche Salze	0,050
coagulirtes Albumin	1,910
Extractivstoff, in Wasser auflöslich	0,430
Verlust und Fett	0,320

910 Gr. Albumin gaben nach dem Verbrennen an Asche 0,023.

Also enthalten 2,710 trocknes Serum:

Albumin	1,887
Extractivstoff	0,430.

III. 1,137 Gr. trocknes Serum gaben in Wasser unauflös-

liche Salze	0,034
coagulirtes Albumin	0,605
Extractivstoff, in Wasser auflöslich	0,224
Verlust und Fett	0,274

605 Gr. Albumin gaben nach dem Verbrennen an Asche 0,004.

Also enthalten 1,137 trocknes Serum:

Albumin	0,601
Extractivstoff	0,224.

Also enthält das Blut in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Reines Albumin	6,207	5,965	3,930
Extractivstoff	2,143	1,359	1,464.

4. *Fett und Hämatin.*

Eine Quantität bei 100° getrockneten Serums und eine andere ebenfalls getrockneter serumhaltiger Placenta wurden fein gepulvert und zur Abscheidung des Fettes mehrmals mit Aether gekocht. Die ätherische Auflösung des Fettes aus der Placenta war grüngelb, die aus dem Serum fast farblos. Beide setzten beim Verdampfen schuppenförmige weisse Krystalle ab, die das Aussehen von Cholesterin hatten. Die ätherischen Auflösungen wurden bei 100° C. eingedampft, getrocknet und gewogen.

I.	4,096 Gr. trocknes Serum	gaben an Fett	0,006
	22,050 Gr. trockne Placenta	- - -	0,129
II.	4,050 Gr. trocknes Serum	- - -	0,053
	6,958 Gr. trockne Placenta	- - -	0,076
III.	3,132 Gr. trocknes Serum	- - -	0,012
	20,317 Gr. trockne Placenta	- - -	0,121.

Also enthält das Serum des Blutes in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Festes und flüssiges Fett	0,015	0,101	0,020.

Zur Bestimmung des Hämatins wurde die mit Aether ausgezogene Placenta mehrmals mit Alkohol, der durch SO_3 schwach sauer gemacht war, gekocht; die kochend filtrirte Auflösung war braunroth und beim Erkalten schieden sich aus derselben weisse Flocken ab, welche aus durch die SO_3 aufgelöstem Fibrin und Albumin bestanden und mit Unrecht von einigen Chemikern für Globulin gehalten worden sind. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, wodurch schwefelsaures Ammoniak ausser noch einigen Flocken von Fibrin und Albumin gefällt wurde und die Flüssigkeit eine schöne reinrothe Farbe annahm; die filtrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, der Ueberschuss mit Alkohol und Ammoniak ausgezogen, die Flüssigkeit wieder abfiltrirt und das Filtrat darauf eingedampft; der Rückstand wurde zur Entfernung des noch anhängenden schwefelsauren Ammoniaks mit Wasser abgewaschen. Die Flüssigkeit, welche schwefelsaures Ammoniak enthielt und worin Hämatin theils aufgelöst, theils fein vertheilt war, wurde mit Essigsäure sauer gemacht und durch essigsaure Baryterde gefällt, um das schwefelsaure Ammoniak, welches schwierig ohne Verlust von Hämatin auszuwaschen war, in essigsaures Ammoniak umzuändern,

das durch das Trocknen des Hämatins bei 120° C. verflüchtigt wurde.

I.	22,050 Gr. trockne Placenta gaben an Hämatin	4,516
II.	6,958 Gr. - - - - -	0,588
III.	20,317 Gr. - - - - -	4,517.

Also enthielt das Blut in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Hämatin	2,519	1,441	3,292.

5. *Asche des Serums.*

Zur Bestimmung derselben wurde eine Quantität Serum bei 100° C. getrocknet, darauf gewogen und verbrannt.

I.	0,898 trocknes Serum gaben Asche	0,054
II.	0,725 - - - -	0,058
III.	0,647 - - - -	0,056.

Also enthält das Serum in 100 Theilen Blut:

	I.	II.	III.
Asche	0,654	0,685	0,643.

Untersuchung über die Zusammensetzung des Blutes eines gesunden Rindes und von zwei kranken Rindern.

		I.	II.	III.
Serum.	Albumin	6,207	5,965	3,930
	Extractivstoff	2,143	1,359	1,464
	Fett	0,015		0,020
	Asche	0,654	0,685	0,643
Serumfreie Placenta.	Fibrin	0,756	1,737	2,725
	Hämatin	2,519	1,441	3,292
	Fett	0,004		0,018
	Asche	0,005		0,017
Wasser u. Verlust		87,697	88,813	87,891
		100,000	100,000	100,000.

XLIII.
Ueber die Titansäure.
Von
H. Rose.
Erster Theil.
(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Die Titansäure kann von zwei Modificationen erhalten werden, welche hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien Aehnlichkeit mit den beiden Modificationen des Zinnoxyds haben, auf welche Berzelius schon vor sehr langer Zeit aufmerksam gemacht hat.

Wird die Titansäure aus ihren Auflösungen vermittelst Ammoniak gefällt, so ist sie sowohl im feuchten Zustande, als auch nach dem Trocknen in verdünnten Säuren löslich; die Auflösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne dass sie sich trübt. Aber zur vollständigen Löslichkeit ist es nothwendig, dass die gefällte Titansäure mit kaltem Wasser ausgesüsst, und dass auch beim Trocknen keine erhöhte Temperatur angewandt werde. Hat man diese Vorsichtsmaassregeln nicht beobachtet, so ist die Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure mehr oder weniger opalisirend.

Da bei der Behandlung des Titanchlorids mit Wasser eine bedeutende Wärme entsteht, so ist die Auflösung desselben trübe. Lässt man hingegen das Titanchlorid so allmählig sich vom Wasser auflösen, dass jede Temperaturerhöhung dabei vermieden wird, so erhält man eine klare Auflösung.

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure Titansäurehydrat. Aber ausser Wasser enthält sie auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen mit kaltem Wasser noch Ammoniak, freilich in geringer Menge. Es entweicht gemeinschaftlich mit den Wasserdämpfen beim Glühen. Bei einem Versuche wurde die Menge desselben zu 1,62 Proc. bestimmt.

Bei den mannigfaltig wiederholten Versuchen, die Menge des Wassers im Titansäurehydrat zu bestimmen, konnten keine übereinstimmende Resultate erhalten werden. Es wurden 11,35, 12,41, 12,67 und 12,81 Proc. Wasser erhalten, wenn die Titan-

säure über Schwefelsäure im luftleeren Raume so lange getrocknet worden war, bis sie nicht mehr an Gewicht verlor; hingegen 15,00, 16,37 und 18,52 Proc., wenn das Trocknen ohne Hülfe der Luftpumpe blos über Schwefelsäure stattgefunden hatte. Von diesem Wassergehalte müssen indessen noch 2,47 Proc. Ammoniumoxyd (1,62 Proc. Ammoniak entsprechend) abgezogen werden. Das Titansäurehydrat besteht daher aus 2,47 Ammoniumoxyd, aus 9,84 Wasser und 87,69 Titansäure.

Das Wasser enthält 8,75, die Titansäure 34,82 Th. Sauerstoff, letztere also viermal so viel Sauerstoff als das Wasser ($2\,\ddot{T}i + \dot{H}$).

Wird das Titansäurehydrat beim Ausschluss der Luft erhitzt, so wird es etwas schwärzlich, was vielleicht einer anfangenden Reduction zuzuschreiben ist, die durch den Ammoniakgehalt hervorgebracht wird. Beim Zutritt der Luft geglüht, wird das Hydrat bräunlich, und die Stücke zeigen einen ziemlich starken Glanz.

Die mit Ammoniak gefällte Titansäure zeigt beim Glühen eine Feuererscheinung. Dieselbe ist um so schwächer, je mehr die gefällte Titansäure mit heissem Wasser ausgesüsst worden ist. Sie findet statt, wenn auch die Titansäure beim Ausschluss der Luft und in einer sauerstofffreien Atmosphäre, wie z. B. in Wasserstoffgas, geglüht wird. Bisweilen, wenn die Titansäure lange, aber nicht bis zum Glühen, erhitzt worden war, findet beim nachherigen Glühen keine Feuererscheinung statt.

Nach dem Glühen ist die mit Ammoniak gefällte Titansäure nicht mehr in verdünnten Säuren löslich; nur durch Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf.

Die Titansäure wird bekanntlich aus ihrer Auflösung in Säuren nach Verdünnung mit Wasser durch's Kochen gefällt. Diess findet statt sowohl bei der Auflösung des Titansäurehydrats in verdünnten Säuren, als auch bei der Auflösung der geglühten Titansäure in concentrirter Schwefelsäure, oder nach dem Schmelzen derselben mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Auflösung der geschmolzenen Masse, so wie auch bei der in Säuren bewirkten Auflösung von titansaurem Alkali, durch Schmelzung irgend einer Modification der Titansäure mit feuerbeständigem kohlensaurem Alkali erhalten, und bei der Auflösung des Titanchlorids in Wasser; denn alle diese Auflösungen enthalten dieselbe Modification der Titan-

säure. Die Ausscheidung der Titansäure, welche in der Auflösung in Säuren als Base enthalten ist, erfolgt, indem sie durch das Wasser, das in diesem Falle als eine stärkere Base auftritt, gefällt wird. Derselbe Erfolg, der bei der Fällung des Wismuth-, Antimon- und Quecksilberoxyds in der Kälte stattfindet, zeigt sich bei der Titansäure, dem Eisenoxyd und andern schwachen Basen erst beim Kochen.

Aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure wird die Titansäure durch's Kochen nicht vollständig gefällt. Wohl aber geschieht diess, wie es auch schon Berzelius vor längerer Zeit bemerkt hat, wenn sie in Schwefelsäure aufgelöst ist und die Auflösung verdünnt angewandt wird. Es gehört aber ein sehr anhaltendes Kochen dazu, um die Titansäure gänzlich zu fällen. Eine solche gefällte Titansäure lässt sich mit reinem Wasser, auch mit heissem vollständig aussüssen, ohne dabei milchig durch's Filter zu gehen, was bekanntlich bei der durch's Kochen aus der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit erhaltenen im hohen Grade der Fall ist.

Die durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Titansäure unterscheidet sich wesentlich von der durch Ammoniak niedergeschlagenen. Sie hat ihre leichte Löslichkeit in Säuren verloren, ähnelt dadurch der geglühten Titansäure und ist wie diese besonders nur durch's Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure hat mit der Modification des Zinnoxyds hinsichtlich der leichten Auflöslichkeit in verdünnten Säuren Aehnlichkeit, welche aus der Auflösung des Zinnchlorids in Wasser durch Ammoniak niedergeschlagen worden ist, während die durch's Kochen gefällte Titansäure mit dem Zinnoxyd verglichen werden kann, welches durch Oxydirung des Zinns vermittelst Salpetersäure erhalten worden ist, indem diess wie jene in verdünnten Säuren sich nicht auflöst.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Modificationen der Titansäure zeigt sich auch bei und nach dem Glühen beider. Die durch's Kochen gefällte Titansäure zeigt bei dem Glühen keine Feuererscheinung und bleibt weiss. Erhitzt, erscheint sie zwar citronengelb, wird aber bei dem Erkalten wiederum weiss; die durch Ammoniak gefällte Säure hingegen erscheint nach dem Glühen immer bräunlich, und diese bräunliche Farbe ist ihr we-

sentlich. Sie ist bald mehr, bald weniger dunkel, wie diess weiter unten ausführlicher wird erörtert werden.

Es kommen in der Natur mehrere krystallisirte Mineralien vor, die aus reiner Titansäure bestehen, unwesentlich verunreinigt mit kleinen Mengen von Eisenoxyd, bisweilen, jedoch selten, kleine Mengen von Manganoxyd enthaltend. Es ist interessant, die Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure unter einander und mit denen der künstlich dargestellten Säure zu vergleichen.

I. *Rutil.* — Von allen in der Natur vorkommenden Modificationen der Titansäure ist der Rutil bei weitem die häufigste. Er ist immer von röthlich-brauner Farbe, und diese Farbe ist ihm wie der künstlich bereiteten, durch Ammoniak gefällten und geglühten Titansäure eigenthümlich und rührt nicht von einem Eisengehalte her. Er verändert seine Farbe durch heftiges Glühen selbst im Porcellanofen nicht, auch nicht wenn er in einer Atmosphäre von Sauerstoff geglüht wird. Er ist wie die künstlich bereitete geglühte Titansäure in Säuren unlöslich, nur concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erhitzen auf, wenn er vorher zum feinsten Pulver gebracht worden ist. Leichter noch als durch Schwefelsäure wird er durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser gelöst.

Durch neuere Versuche hat sich Hr. H. Rose wiederum überzeugt, dass der Rutil nur aus Titansäure bestehe. Er fand die Menge des Eisenoxyds in verschiedenen Abänderungen zu einem oder etwas mehr als einem Procent.

Von allen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure ist der Rutil die schwerste. Das specifische Gewicht des Rutils wird nach allen Bestimmungen ziemlich übereinstimmend angegeben, ein Beweis, dass die verschiedenen Abänderungen desselben von gleicher Beschaffenheit sind. Man hat es zwischen 4,240 bis 4,291 gefunden.

Hr. H. Rose fand dasselbe bei einem Versuche 4,255, in Pulver 4,253; bei einem andern Versuche 4,239. Durch Glühen, selbst nicht durch die Hitze des Porcellanofens, verändert sich der Rutil weder im absoluten noch im specifischen Gewichte.

II. *Brookit.* — Dieses Mineral ist von Soret entdeckt, von Levy aber benannt und ausführlich beschrieben worden.

Es unterscheidet sich zwar wesentlich durch seine Krystallform, welche zwei- und zweigliedrig ist, vom Rutil, aber hinsichtlich der Farbe und des Glanzes kommt es mit ihm überein. Wie dieser ist er in Säuren unlöslich und wird nur durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser gelöst.

Der Brookit ist noch nicht analysirt worden. Man weiss blos, dass er ein titanhaltiges Mineral sei. Hr. H. Rose hat zur Untersuchung ausgezeichnete Krystalle vom Snowdon in Wales durch Hrn. Brooke aus London erhalten. Später bekam er durch den Mineralienhändler Hrn. Kranz Krystalle des Brookits, die nicht durchscheinend und von dunklerer Farbe waren.

Hr. H. Rose hat den Brookit auf mannigfaltige Weise untersucht und gefunden, dass er nur aus Titansäure besteht, gemengt mit einer ähnlichen Menge von Eisenoxyd wie im Rutil. Er erhielt bei einer Untersuchung 1,41 Proc. Eisenoxyd. Wird die Titansäure des Brookits mit Kohle gemengt und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid wie aus der Titansäure des Rutils und des Titaneisens.

Der Brookit unterscheidet sich indessen, ausser durch die Krystallform, auch durch das specifische Gewicht vom Rutil. Er ist etwas leichter als dieser.

Hr. H. Rose fand dasselbe bei den durchscheinenden Krystallen bei einer Wägung 4,131, bei einer andern 4,128. Bei den undurchsichtigen Krystallen fand er es etwas höher, nämlich 4,167 und 4,165.

Wird der Brookit geglüht, so wird sein specifisches Gewicht erhöht, während das absolute Gewicht fast unverändert bleibt. Nach einem Glühen von $\frac{3}{4}$ Stunden über der Spirituslampe war dasselbe 4,192; dem Kohlenfeuer und selbst der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, wurde dasselbe nicht mehr verändert, ja selbst nur zu 4,173 befunden. Zu diesen Versuchen konnten nicht die durchscheinenden, sondern nur die undurchsichtigen Krystalle angewandt werden, weil jene zu Analysen verbraucht worden waren, ehe sie zu diesen Versuchen dienen konnten, und selbst von den undurchsichtigen Krystallen konnte nur eine zu kleine Menge zur Bestimmung des specifischen Gewichtes angewandt werden, so dass nicht die sichern Resultate wie bei

grössern Quantitäten erreicht werden konnten. Es ist aber wahrscheinlich, dass die durchscheinenden Krystalle des Brookits durch Erhitzung ein noch höheres, dem Rutil ähnliches specifisches Gewicht erhalten hätten.

III. *Anatas.* — Der Anatas ist zuerst von Vauquelin untersucht worden, der in ihm anfänglich ein neues Metall vermuthete, sich darauf aber überzeugte, dass seine chemischen Eigenschaften mit denen des Rutils vollkommen übereinstimmen.

Die grosse Seltenheit des Minerals und die Schwierigkeit, sich zur Analyse hinreichende Mengen zu verschaffen, hat die Chemiker verhindert, die Untersuchungen von Vauquelin zu wiederholen. Man begnügte sich, durch Löthrohrversuche die von ihm gefundenen Resultate zu bestätigen.

Der Anatas kommt verschieden gefärbt vor, er findet sich weiss oder gelblich, nelkenbraun und auch bläulich. Wegen letzterer Farbe, welche bekanntlich auch die Titansäure den Flüssen vor dem Löthrohre in der innern Flamme mittheilt, hat man bisweilen den Anatas für eine niedrigere Oxydationsstufe des Titans, als es die Titansäure ist, gehalten. Diess ist aber nicht der Fall; denn glüht man den Anatas beim Zutritt der Luft etwas stark, so wird er gelb, ohne an Gewicht zuzunehmen. Man kann im Gegentheil bisweilen eine wiewohl höchst geringe Abnahme des Gewichts nach sehr starkem Glühen bemerken. Wenn daher der blaue Anatas seine Farbe einem Titanoxyde verdankt, so muss die Menge desselben ganz ausserordentlich unbedeutend sein. — Das Pulver von jedem Anatas ist immer weiss, es wird wie das der Titansäure bei Erhitzen gelb, aber beim Erkalten wiederum weiss.

Das Pulver des Anatas hat vollkommen alle Eigenschaften der geglühten Titansäure. Es ist unlöslich in Säuren, ausser in concentrirter Schwefelsäure durch's Erhitzen, so wie durch's Schmelzen mit zweifach- schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser.

Hr. H. Rose hat sowohl den Anatas von Bourg d'Oisan, als auch besonders den von Brasilien untersucht. Er hat vergebens darin nach andern Bestandtheilen gesucht, er hat nur Titansäure darin gefunden mit allen Eigenschaften wie die des Rutils und des Brookits, auch wie in diesem mit Eisenoxyd verunreinigt; nur ist die Menge desselben noch geringer als im Rutil und im

Brookit. In einem sehr reinen Anatas von Brasilien, der von allem anhängenden Eisenoxyd durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt worden war, fand er nur 0,25 Proc. Eisenoxyd.

Wird die Titansäure des Anatas mit Kohle gemengt und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid.

Die Krystallformen des Anatas und des Rutils ähneln sich zwar in sofern, als sie beide zu dem viergliedrigen Systeme gehören, aber die Octaëder beider lassen sich bekanntlich nicht auf einander zurückführen.

Das specifische Gewicht des Anatas ist geringer als das des Rutils und selbst auch als das des Brookits. Es wird zwischen 3,82 und 3,857 angegeben, nur Breithaupt giebt es zu 3,75 an.

Hr. H. Rose hat sich zu wenig von dem Anatas von Bourg d'Oisan verschaffen können, um das specifische Gewicht desselben zu bestimmen. In grösseren Quantitäten ist der von Brasilien zu erhalten, wo er auf Quarz aufgewachsen vorkommt; aber wenn auch von diesem nur einigermaassen hinreichende Mengen zur Untersuchung angewandt werden sollen, so wird dieselbe überaus kostbar. Hr. H. Rose hat die Versuche zu zwei verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Mengen angestellt, aber, wie man sehen wird, mit gleichem Erfolge. Zu beiden Versuchen hat er nur Quantitäten von etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Gr. anwenden können, Quantitäten, die man freilich für eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichts für unzureichend halten müsste. Die Versuche sind aber mit der möglichsten Genauigkeit angestellt und oft wiederholt.

Bei den früheren Versuchen wurden 1,696 Gr. des brasilianischen Anatas in Krystallen angewandt. Hr. H. Rose fand das specifische Gewicht desselben 3,8899; als Pulver war dasselbe 3,912.

Das Pulver wurde einer Rothglühhitze in einem Kohlenfeuer ausgesetzt. Das Gewicht verminderte sich dadurch um 0,0005 Gr.; das weisse Pulver war dadurch schwach bräunlich geworden und an den Rändern etwas zusammengesintert. — Das specifische Gewicht des geglühten Pulvers war 4,196.

Das geglühte Pulver wurde darauf einer starken Weissglüh-

hitze, durch Coaks hervorgebracht, ausgesetzt. Das Gewicht veränderte sich dadurch nicht, das Pulver war aber stärker zusammengesintert; das specifische Gewicht war 4,284.

Bei dem zweiten, weit später angestellten Versuche wurden 1,554 Gr. des brasilianischen Anatas angewandt. Das specifische Gewicht desselben in Krystallen fand Hr. H. Rose in zwei Versuchen 3,927 und 3,917.

Die Krystalle wurden während $\frac{3}{4}$ Stunden einer Rothglühhitze über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge ausgesetzt. Das specifische Gewicht der geglühten Krystalle war in zwei Versuchen 4,117 und 4,125.

Sie wurden darauf während 3 Stunden einer starken Rothglühhitze zwischen Holzkohlen ausgesetzt. Sie hatten dadurch keine Gewichtsveränderung erlitten, die Farbe derselben aber war etwas dunkler geworden, und es zeigten sich einige wenige schwärzlich-bläuliche Stellen. Das specifische Gewicht war in zwei Versuchen 4,166 und 4,161.

Bei genauer Besichtigung fand sich, dass die schwärzlichblauen Stellen des geglühten Anatas, welche erst beim Glühen hervorgetreten und beim nicht geglühten Mineral nicht zu bemerken waren, von einer fremdartigen quarzigen Substanz, in welcher der Anatas eingesprengt war, herrührten. Das Fremdartige wurde vollständig getrennt; das specifische Gewicht fand sich nun in zwei Versuchen 4,233 und 4,251.

Wurde dieser Anatas darauf der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so veränderte er sich weder im absoluten, noch im specifischen Gewichte. Er war nur dadurch brauner geworden und hatte einen stärkeren Glanz erhalten.

Der geglühte Anatas hatte übrigens die Krystallform des nicht geglühten behalten und bildete daher Afterkrystalle von demselben.

Rutil, Brookit und Anatas sind also drei ausgezeichnet deutlich krystallisirte Körper, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung ganz verschiedene Krystallformen besitzen, von denen die eine nicht von der andern abgeleitet werden kann. Es ist diess das erste Beispiel einer entschiedenen Trimorphie bei ganz gleich zusammengesetzten Körpern. Dass isomorphe Körper trimorph sein können, davon hat man schon ein Beispiel am Kalkspath, Arragonit und Barytocalcit gehabt.

Wir haben gesehen, dass die drei trimorphen Körper sich wesentlich durch ihr specifisches Gewicht von einander unterscheiden, aber auch dass durch Erhöhung der Temperatur das specifische Gewicht vergrössert werden könne.

Rutil hat von den drei Substanzen das höchste specifische Gewicht. Dasselbe wird nicht verändert, wenn er lange einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Brookit hat ein niedrigeres specifisches Gewicht als Rutil. Wird derselbe einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so vermehrt sich dasselbe und erreicht wahrscheinlich bei sehr reinen Stücken das des Rutils.

Anatas hat von den drei trimorphen Körpern das leichteste specifische Gewicht. Durch erhöhte Temperatur vergrössert sich dasselbe, nimmt zuerst das des Brookits an und erreicht endlich durch länger anhaltende und mehr erhöhte Temperatur das des Rutils.

Wir können also annehmen, dass durch erhöhte Temperatur Brookit sich in Rutil verwandle, so wie dass Anatas durch Erhöhung der Temperatur in Brookit und endlich in Rutil übergehe, freilich in allen Fällen mit Beibehaltung der Form, also unter Bildung von Afterkrystallen.

Dieselben merkwürdigen Veränderungen, welche die verschiedenen Arten der in der Natur vorkommenden Titansäure durch Erhöhung der Temperatur erleiden, finden auch unter ähnlichen Umständen bei der künstlich bereiteten statt.

Wird Titansäure durch Ammoniak gefällt, die Fällung ganz vollkommen ausgesüsst, getrocknet und dann durch eine Spirituslampe möglichst kurze Zeit schwach geglüht, so hat sie das specifische Gewicht des Anatas.

Verschiedene Quantitäten von ganz reiner Titansäure zeigten bei dieser Behandlung, als Mengen von 4 bis 5 Gr. angewandt wurden, folgende specifische Gewichte:

1) 3,892 bis 3,899
2) 3,913 — 3,918
3) 3,924 — 3,927
4) 3,9297 — 3,934
5) 3,954 — 3,965.

Diese specifischen Gewichte stimmen mit denen des Anatas überein. Die letzte Menge hatte deshalb ein höheres specifisches

wicht als die andern, weil sie vielleicht stärker oder vielmehr ger als die andern Quantitäten geglüht worden war. Sie war einer Zeit bereitet worden, als Hr. H. Rose den Einfluss der höhten Temperatur auf das specifische Gewicht der Titansäure och nicht kannte.

Hier ist noch zu bemerken, dass Hr. H. Rose in früheren eiten eine Titansäure durch Fällung mit Ammoniak bereitet atte, die ein noch niedrigeres Gewicht als Anatas zeigte, und war:

1) 3,660 bis 3,655
2) 3,6598 — 3,655.

Diese Titansäure war, wie Hr. H. Rose glaubt, vollkommen rein. Da sie aber schon vor sehr langer Zeit bereitet und andern Versuchen verbraucht worden war, so kann er nicht estimmen, bis zu welchem Grade sie vor dem Wägen erhitzt worden war. Es ist also vielleicht möglich, dass es bei der ünstlich bereiteten Titansäure eine Modification giebt, die ein och niedrigeres specifisches Gewicht als Anatas hat.

Wird die Titansäure mit dem specifischen Gewichte des natas einer stärkeren und länger anhaltenden Hitze ausgesetzt, o vermehrt sich ihr specifisches Gewicht. Hr. H. Rose glaubt efunden zu haben, dass zwar eine sehr hohe Temperatur diese mänderung befördert, dass es aber auch darauf ankommt, eine ehr lange anhaltende höhere Temperatur anzuwenden. Denn er Erfolg ist fast derselbe, wenn die Titansäure sehr lange urch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge in der Rothluth erhalten wird, als wenn man sie in einem stark ziehenden Windofen einer Weissglühhitze zwischen Coaks aussetzt.

Geglühte Titansäure vom specifischen Gewichte des Anatas, inger als eine Stunde der stärksten Rothgluth ausgesetzt, welche ine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorzubringen vermag, zeigte ein specifisches Gewicht von 4,094 und 4,098.

Dieselbe noch länger erhitzt, zeigte ein specifisches Gewicht on 4,103.

Eine andere Menge, sehr lange demselben Versuche ausgeetzt, zeigte ein specifisches Gewicht von 4,200 bis 4,206.

Bei Wiederholung mit einer andern Quantität wurde ein speifisches Gewicht von 4,192 bis 4,199 erhalten.

Als die Titansäure vom specifischen Gewichte des Anatas

einer Weissglühhitze zwischen Coaks in einem gut ziehend
Windofen ausgesetzt wurde, war ihre Farbe bedeutend dunkl
braun geworden, auch war sie zusammengesintert. Am abso
ten Gewicht hatte sie nichts verloren; das specifische Gewi
der gepulverten Titansäure war 4,206 bis 4,210.

Die Titansäure wurde endlich dem Feuer des Porcellanofe
ausgesetzt. Sie sinterte hierdurch stark zusammen, schm
aber nicht, erhielt aber eine ähnliche braunrothe Farbe wie d
bei Weissglühhitze durch Coaks geglühte Säure. In den zus
mengesinterten Stücken zeigte diese Titansäure ein specifisch
Gewicht von 4,229, aber im gepulverten Zustande von 4,244 b
4,254.

Es ist diess das höchste specifische Gewicht, welches die T
tansäure durch Glühen erhalten kann. — Hr. H. Rose glaub
dass auch in diesem Falle das Feuer des Porcellanofens wenig
durch seine intensive Hitze, als durch seine lange Dauer d
Erfolg hervorgebracht hat.

Sowohl die durch Coaksfeuer, als auch die durch die Hit
des Porcellanofens geglühte Titansäure hatte eine bedeutend dun-
kelbraunere Farbe als die der Hitze der Spirituslampe ausge
setzte, obgleich letztere ein nur unbedeutend geringeres spec
fisches Gewicht haben kann wie wenigstens die durch Coaks er
hitzte Titansäure. Diese dunklere Farbe rührt nicht von ein
höchst kleinen Beimengung von zu Titanoxyd reducirter Tit
säure her, denn die dunkelbraune Farbe wird nicht licht
durch's Glühen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas. Es zeig
sich auch bei diesen Veränderungen im specifischen Gewicht
keine im absoluten Gewichte.

Die dunkelbraune Farbe ist die des Rutils. Aber die Tita
säure ist auch durch lange anhaltendes und heftiges Erhitzen Ru
geworden, der von allen Modificationen der Titansäure d
höchste specifische Gewicht hat.

Wir sehen also, dass die künstlich bereitete Titansäure durch
schwaches Erhitzen den Zustand des Anatas annimmt und a
diesem durch stärkeres und anhaltendes durch den Zustand d
Brookits endlich in den des Rutils übergeht.

Die Thatsache, dass die Titansäure durch erhöhte Tempera
tur ihr specifisches Gewicht bedeutend verändern kann, ersche
besonders in sofern nicht unwichtig, als diese Veränderung

hen Einfluss auf das Atomvolumen derselben äussern. Man hat
is Atomvolumen analog zusammengesetzter Körper verglichen
id gefunden, dass in vielen Fällen zwar dasselbe gleich ist, in
higen indessen bedeutende Verschiedenheiten stattfinden können.
ielleicht dass einige dieser Verschiedenheiten verschwinden wer-
en, wenn man das Atomvolumen bei den verschiedenen, analog
sammengesetzten Körpern nur dann vergleicht, wenn man
berzeugt ist, dass sie in einem gleichen Zustand der Dichtigkeit
ch befinden.

Es ist möglich, dass die künstlich dargestellte Titansäure
icht das einzige Oxyd sei, in welchem durch verschiedene Hitze-
ade die Dichtigkeit wesentlich verändert wird. Jetzt, wo die
enntniss des specifischen Gewichts der Körper ein bei weitem
össeres Interesse hat als sonst, scheint es wichtig, hierauf
fmerksam zu sein. Ohne dass Körper schmelzen, können sie,
ie diess die Titansäure thut, durch verschiedene Hitzegrade, oder
ch nur durch eine kürzere oder längere Einwirkung derselben
emperatur verschiedene Dichtigkeiten erlangen.

Es ist wahrscheinlich, dass isomorphe Körper bei analoger
sammensetzung von analoger Dichtigkeit seien und daher das-
lbe Atomvolumen haben müssen. Es ist bekannt, dass Titansäure
d Zinnoxyd isomorph sind, indem Rutil und Zinnstein dieselbe
ystallform haben. Aber von allen Modificationen der Titan-
ure hat gerade der Rutil ein Atomvolumen, das mit dem des Zinn-
eins am wenigsten analog ist.

Hr. H. Rose hat das specifische Gewicht des Zinnoxyds,
rch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten, zu 6,849
funden; in einem andern Versuche wurde dasselbe zu 6,978
stimmt. Diess stimmt mit dem specifischen Gewichte des Zinn-
eins überein. — Ist das specifische Gewicht des Zinnoxyds 6,8,
ist das Atomvolumen desselben 137. Das Atomvolumen der drei
rschiedenen Modificationen der Titansäure hingegen weicht da-
n bedeutend ab. Nimmt man das specifische Gewicht der
tansäure von der Modification des Rutils zu 4,253 an, so ist
s Atomvolumen derselben 118,4; das von der Modification des
ookits, dessen specifisches Gewicht zu 4,131 angenommen,
: 121,9, und das von der Modification des Anatas, wenn wir
ssen specifisches Gewicht zu 3,912 annehmen, 128,75; Zah-
n, die sich sehr von der des Atomvolumens des Zinnoxyds ent-

fernen, am meisten aber gerade die, welche dem Rutil zuk
von welchem man eine Uebereinstimmung mit der des Zin
und des Zinnoxyds erwarten sollte.

Die Zahl, welche das Atomvolumen des Zinnoxyds aus
entspricht einer Zahl, welche aus dem specifischen Gewicht
Modification der Titansäure abgeleitet werden kann, welche
Erwähnung gethan worden ist. Es ist die, deren speci
Gewicht 3,66 ist, die also leichter als Anatas ist. Ihr At
lumen ist 137,6, also mit dem Atomvolumen des Zinnoxyds
einstimmend. Es ist diess eine Uebereinstimmung, dere
sache nur schwer erklärt werden zu können scheint.

Es ist oben angeführt worden, dass hinsichtlich der
Modificationen der Titansäure, der aus ihren Auflösungen
Ammoniak und der durch's Kochen gefällten, ein wesent
Unterschied stattfindet. Auch von letzterer wurde das
fische Gewicht bestimmt, nachdem sie verschiedenen Hitzeg
ausgesetzt worden war.

Eine durch's Kochen aus einer schwefelsauren Auflösun
fällte Titansäure, welche nur bis zum Gelbwerden erhitzt w
war, zeigte das specifische Gewicht von 3,671. Hr. H.
hat bei seinen spätern Untersuchungen bei der durch's K
gefällten Titansäure nicht wieder ein so leichtes specifische
wicht gefunden.

Eine andere Titansäure, ebenfalls aus der schwefels
Auflösung durchs Kochen gefällt, zeigte ein specifisches Ge
von 3,955, also ähnlich dem des Anatas.

Da die Titansäure aus der schwefelsauren Auflösung
Kochen als basisch-schwefelsaure Titansäure gefällt wird
schrieb Hr. H. Rose die verschiedene Farbe, welche sie g
die durch Ammoniak gefällte Säure nach dem Glühen
einem, wenn auch nur kleinen Gehalt von Schwefelsäure zu
vielleicht durch's Glühen nicht gänzlich entfernt sein konnte.
den folgenden Versuchen wurde daher die durch's Kochen ge
Säure mit Ammoniak ausgesüsst und nach dem Wasche
kohlensaurem Ammoniak so lange schwach erhitzt, bis sie
wurde. Beim Erhitzen über der Spirituslampe kam nur de
terste Theil des Platintiegels zum schwachen Glühen. Nach
Erkalten war sie vollkommen weiss, quoll aber, mit Wasse

gerührt, bedeutend auf. Sie zeigte ein specifisches Gewicht von 3,882. Sie war frei von Schwefelsäure und Eisen.

Eine andere Menge auf dieselbe Weise gewonnene Titansäure zeigte das specifische Gewicht von 3,902.

Diese Titansäure wurde über des Spirituslampe bis zum starken Glühen gebracht und eine halbe Stunde in demselben unterhalten. Sie bekam einen sehr schwachen, fast unbedeutenden Stich in's Gelbliche nach dem Erkalten und quoll, mit Wasser angerührt, nicht mehr auf. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 4,2074, also dem des Rutils sehr nahe.

Dieselbe Titansäure wurde darauf durch Kohlenfeuer einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Sie hatte dadurch in der Farbe sich nicht verändert; das specifische Gewicht war 4,219.

Als diese Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, veränderte sie sich dadurch nicht an Gewicht; sie war dadurch sehr lose zusammengesintert, und ihre Farbe wurde gelblich. Sie ähnelte dem Pulver des geglühten Anatas. Ihr specifisches Gewicht zeigte sich zu 4,183.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass die durch's Kochen gefällte Titansäure auf eine ähnliche Weise durch Temperaturerhöhung verdichtet wird wie die durch Ammoniak niedergeschlagene. Dass die im Feuer des Porcellanofens geglühte Säure ein leichteres specifisches Gewicht zeigte als die durch Kohlenfeuer erhitzte, ist freilich eine Thatsache, die damit im Widerspruche ist; der Versuch muss aber wiederholt werden.

Wenn man aber diess annimmt, so ist das ganz verschiedene Ansehen beider Arten von Titansäure und die weisse Farbe der durch's Kochen gefällten nach dem Glühen bemerkenswerth. Wenn man durch Ammoniak gefällte, mit kaltem Wasser ausgesüsste und unter der Luftpumpe vollkommen getrocknete Titansäure in zusammenhängenden harten Stücken mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, so erleiden nur die innern Theile der Stücke, welche nicht von der Schwefelsäure durchdrungen waren, beim Glühen die Feuererscheinung und werden braun, während die äussern sie nicht zeigen und weiss bleiben.

Hr. H. Rose behält sich vor, über diesen Gegenstand ferner noch Untersuchungen anzustellen, um den auffallenden Unterschied in den beiden Arten der Titansäure genügend erklären zu können.

XLIV.

Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berliner Academie.)

Hr. H. Rose hat vor längerer Zeit (im Jahre 1834) eine A
handlung über das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak bek
gemacht, in welcher er zeigte, dass sich dasselbe in seiner A
lösung in Wasser wesentlich von dem schwefelsauren Ammoni
oxyde unterscheide. Er fand den procentischen Gehalt
Schwefelsäure in der ziemlich reinen Verbindung in zwei Ve
chen zu 70,75 und zu 69,59 Procent, in einer mit freier Sch
felsäure verunreinigten, also minder reinen Verbindung, de
Auflösung das Lakmuspapier röthete, in zwei Versuchen
73,30 und zu 73,84 Procent. — Den Ammoniakgehalt in der
nen Verbindung bestimmte er zu 29,29 Proc. Der Berech
nach sind in einer Verbindung, welche nach der Formel NH_3 +
zusammengesetzt ist, 70,03 Proc. Schwefelsäure und 29,97 Pro
Ammoniak.

Hr. H. Rose hat sich zu verschiedenen Zeiten später
mit diesem Gegenstande beschäftigt und zwei Abhandlung
über denselben in den Jahren 1839 und 1840 bekannt gem
Er zeigte in denselben, dass, wenn die Verbindung auch ei
bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure enthielte,
leicht eine neutrale Verbindung in schönen und grossen Kry
len erhalten kann, wenn man sie in Wasser auflöst und die A
lösung mit kohlensaurer Baryterde behandelt. Nach Absonder
der schwefelsauren Baryterde bekam er durch vorsichtiges A
dampfen, am besten im luftleeren Raum, diese Krystalle
neutralen wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks.

Hr. H. Rose bemerkte indessen, dass sich diese Kryst
wesentlich von der Verbindung unterschieden, welche unmitt
bar durch Sättigung der wasserfreien Schwefelsäure mit Am
niak erhalten wird, obgleich beide dieselbe Zusammensetz
hätten. Er stellte von letzterer neue Quantitäten von gro
Reinheit dar und fand in derselben einen Gehalt von 70,04 Proc
Schwefelsäure, während die Krystalle bei zwei Analysen 70,

und 70,29 Proc. Schwefelsäure gaben. Er zeigte, dass die Auflösung der krystallisirten Verbindung die Auflösung der Baryterdesalze nicht trübt, auch wenn sie sehr lange damit in Verbindung gelassen wird, während hingegen die Auflösung der vollkommen reinen Modification des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks, welche unmittelbar durch Sättigung des Ammoniaks mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten wird und welche keine krystallinische Structur, auch nicht unter dem Mikroskope zeigt, die Auflösung der Baryterdesalze trübt, dass aber nicht sogleich die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde abgeschieden wird, sondern dass diese Abscheidung selbst nach Monaten und länger noch nicht vollständig erfolgt ist.

Hr. H. Rose machte ferner darauf aufmerksam, dass sich die Auflösungen beider Verbindungen noch in anderer Hinsicht unterscheiden, und bewies durch Versuche, dass man durchaus nicht annehmen könnte, dass die Trübung von schwefelsaurer Baryterde in der Auflösung der einen durch Hinzufügung einer Baryterdesalzauflösung von beigemengter Schwefelsäure herrühren könne.

Um beide Verbindungen von einander zu unterscheiden, nannte Hr. H. Rose vorläufig die nicht krystallinische Verbindung *Sulphat-Ammon*, die krystallisirte hingegen *Parasulphat-Ammon*.

Er beschrieb ferner noch ein anderes Salz, das man als eine Verbindung von einem Atom Sulphat-Ammon mit einem Atom schwefelsaurem Ammoniumoxyd ansehen kann und welches in der Mutterlauge enthalten ist, aus welcher sich das Parasulphat-Ammon durch Krystallisation ausgeschieden hat.

Hr. Jacquelain*) hat in neuerer Zeit Einwendungen gegen die Richtigkeit der Untersuchungen des Hrn. H. Rose über diesen Gegenstand bekannt gemacht. Aber indem er nur die Untersuchungen der ersten, vor 10 Jahren erschienenen Abhandlung desselben über das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak kritisirt, lässt er diejenigen unberücksichtigt, welche in den später erschienenen Aufsätzen enthalten sind. Auch beurtheilt er die frühere Abhandlung in sofern ungerecht, als er die mangelnde Uebereinstimmung hinsichtlich des Gehalts an Schwefelsäure in den vier angeführten Analysen hervorhebt, obgleich in jener Ab-

---

*) Dies. Journ. Bd. XXX. 224.

handlung immer erwähnt worden war, welche Analysen mit der reinen und welche mit der minder reinen, mit freier Schwefelsäure verunreinigten Verbindung angestellt worden waren.

Hr. Jacquelain ist der Meinung, dass das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak sehr viel Ammoniakgas wie andere pulverförmige Körper condensiren könne, und ist geneigt, einen Theil des Ammoniaks, welchen Hr. H. Rose bei seinen Untersuchungen gefunden hatte, diesem Umstande zuzuschreiben. Nach ihm ist nämlich die Zusammensetzung der Verbindung nicht $NH_3 + \dddot{S}$, sondern $3\,NH_3 + 4\,\dddot{S}$, so dass also $\frac{1}{4}$ des Ammoniaks, welches Hr. H. Rose gefunden hatte, nicht chemisch mit der wasserfreien Schwefelsäure verbunden gewesen wäre. Die Art und Weise, wie Hr. Jacquelain die Substanz darstellt, ist eine andere als die des Hrn. H. Rose, und die von ihm dargestellte Verbindung von andern Eigenschaften. Er schmilzt nämlich die erhaltene pulverförmige Verbindung, indem er in die schmelzende Masse einen Strom von Ammoniakgas leitet. Er erhält auf diese Weise eine feste weisse krystallinische Substanz, die sich an der Luft nicht verändert, in Wasser unter Kälteerzeugung löslich ist, und deren Auflösung nicht die Chlorbaryumauflösung trübt, wenn dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Aus der Auflösung erhielt er durch Abdampfung im luftleeren Raume ein Salz in sehr regelmässigen Krystallen. Er glaubt, dass das pulverförmige Sulphat-Ammon diese Verbindung sei, wenn es gänzlich von dem Ammoniak befreit worden ist, welches es bei seiner Bereitung condensirt hat, und dass es daher kein nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetztes Product sei. Durch Behandlung im luftleeren Raume verliert es nach ihm einen Theil dieses Ammoniaks, aber die ganze Menge desselben soll erst bei einer Temperatur von 100° C. fortgehen, worauf es dann eben so zusammengesetzt sein soll wie die von ihm dargestellte krystallisirte Verbindung.

Diess ist indessen nicht der Fall. Auch Hr. H. Rose hat das von ihm dargestellte Sulphat-Ammon vor der Analyse so lange im Wasserbade bei der Temperatur des kochenden Wassers erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm, aber dennoch zeigte es die Zusammensetzung $NH_3 + \dddot{S}$. Hr. Jacquelain übertreibt offenbar die Fähigkeit poröser und pulverförmiger Körper, Gasarten zu condensiren. Man hat ein sehr einfaches Mit-

tel, um zu erfahren, ob ein Körper Ammoniakgas absorbirt hat, ohne sich damit chemisch nach bestimmten einfachen Verhältnissen zu verbinden. Er zeigt alsdann den charakteristischen Geruch des Ammoniaks. Diess thut z. B. die ausgeglühte Kohle, welche bekanntlich ein ausserordentlich grosses Volumen von Ammoniakgas zu absorbiren im Stande ist; aber nicht das Sulphat-Ammon, nachdem es im Wasserbade erhitzt ist.

Hr. H. Rose hat die Verbindung des Hrn. Jacquelain nicht dargestellt und daher auch den merkwürdigen Niederschlag nicht untersuchen können, welchen die Auflösung derselben mit ammoniakalischen Baryterdeauflösungen giebt und der in schwacher Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Die Auflösung des Sulphat-Ammons hingegen giebt schon in der Kälte mit den Auflösungen der Baryterdesalze einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, der in Säuren unlöslich ist.

Man sieht hieraus, dass das Sulphat-Ammon eine eigenthümliche Verbindung ist, nicht zu verwechseln mit der von Hrn. Jacquelain dargestellten und von ihm Sulfamid genannten Substanz.

Wird hingegen das Sulphat-Ammon mehrere Jahre gut geschützt gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt, so scheint es allmählig von selbst in Parasulphat-Ammon überzugehen. Die verdünnte Auflösung giebt dann fast keinen Niederschlag mit Chlorbaryumauflösung, wohl aber entsteht, wenn Ammoniak hinzugefügt wird, der von Hrn. Jacquelain zuerst bemerkte Niederschlag. — Auch unter dem Mikroskope betrachtet, scheint es dann eine andere Structur erhalten zu haben. Hr. H. Rose behält sich vor, diese Thatsache, die, wenn sie sich vollkommen bestätigt, ihm merkwürdig erscheint, näher zu untersuchen.

XLV.

Ueber Vierfach-Schwefelammonium.

Von

J. Fritzsche.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Durch die Entdeckung der in einem früheren Aufsatze von mir beschriebenen krystallisirten Verbindungen des Ammoniums

mit 5 und 7 Atomen Schwefel war es bereits wahrscheinlich geworden, dass auch niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums in fester Form darstellbar sein würden, und diese Vermuthung hat sich nun auch wenigstens für eine derselben bestätigt. Leitet man nämlich in die Flüssigkeit, aus welcher das Fünffach-Schwefelammonium krystallisirt ist, abwechselnd Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, während man die Flüssigkeit fortwährend kalt erhält, so gesteht sie endlich fast gänzlich zu einem krystallinischen Magma von schwefelgelber Farbe, welches von feinen Krystallen des Vierfach-Schwefelammoniums gebildet wird. Erwärmt man dieses Magma im Wasserbade allmählig, so löst sich, gewöhnlich unter geringer Entwickelung gasförmigen Ammoniumsulfhydrats, die krystallinische Verbindung auf und schiesst nun beim Erkalten in grösseren Krystallen von der Farbe des natürlichen krystallisirten Schwefels wieder an. Auf diese Weise habe ich schön ausgebildete Krystalle von 1 bis 2 Linien Durchmesser erhalten, deren Form sich mit Leichtigkeit würde bestimmen lassen, wenn nicht die überaus grosse Zersetzbarkeit der Verbindung einer genauen Bestimmung unübersteigliche Hindernisse entgegensetzte. Es sind nämlich diese Krystalle zwar vollkommen durchsichtig, so lange sie in der Mutterlauge sich befinden, und bleiben es auch nach dem Abgiessen derselben, so lange sie in verschlossenen Gefässen noch mit Mutterlauge befeuchtet und in einer mit Ammoniumsulfhydrat gesättigten Atmosphäre befindlich sind; sobald sie aber an die Luft gebracht und der sie schützenden Flüssigkeit durch Abtrocknen mit Papier beraubt werden, verändern sie sich sehr schnell durch Verdampfen von Schwefelammonium und nehmen allmählig erst die röthere Farbe der höheren Schwefelungsstufen, dann aber die hellere des feinvertheilten Schwefels an. Es ist deshalb auch schwierig, die Verbindung zur Analyse abzuwägen, und es können ganz scharfe Resultate von derselben nicht erwartet werden; aus den sogleich mitzutheilenden Zahlen geht jedoch mit hinreichender Sicherheit hervor, dass die Verbindung wasserfreies Vierfach-Schwefelammonium ist.

Die damit angestellten Analysen gaben folgende Resultate:

I. 1,453 Gr. der Verbindung gaben durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Chlorwasserstoffsäure 0,842 Gr. Schwefel und

0,927 Gr. Salmiak, was 57,95 Proc. Schwefel und 20,44 Proc. Ammoniak entspricht.

II. 1,552 Gr. gaben, eben so behandelt, 0,888 Gr. Schwefel und 1,000 Gr. Salmiak, oder 57,22 Proc. Schwefel und 20,62 Proc. Ammoniak.

III. 1,014 Gr. wurden in Wasser gelöst, durch salpetersaures Bleioxyd gefällt, die Flüssigkeit zur Zersetzung des gebildeten braunen höheren Schwefelbleies kalt mit etwas Salpetersäure versetzt und der Niederschlag nach dem Filtriren und sorgfältigen Auswaschen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron zur Auflösung des Schwefels gekocht. Das rückständige, auf gewogenem Filter gesammelte Schwefelblei wog 1,463 Gr., was 20,22 Proc. Schwefelwasserstoff entspricht. Diese gefundenen Zahlen weichen nur wenig von den nach der Formel $\text{N̶H̶}_4\, S_4$ berechneten ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Gefunden.				Berechnet.
I.		II.		$\text{N̶H̶}_4 S_4$
20,44		20,62	Ammoniak	20,79
	20,22		Schwefelwasserstoff	20,71
57,95		57,22	Schwefel	58,50
98,61		98,06		100,00.

Der Verlust beträgt also für I. nur 1,39 Proc. und für II. nur 1,94 Proc., für 1 Atom Wasser müsste er aber nahe an 10 Proc. betragen; die Verbindung ist demnach eben so wie die höheren Schwefelungsstufen wasserfrei und besteht aus 22,0 Ammonium und 78,0 Schwefel. Ihre Formel ist $\text{N̶H̶}_4 S_4$ und ihr Atomgewicht 1031,61.

In Wasser ist das Vierfach-Schwefelammonium leicht löslich, und eine concentrirte Lösung desselben lässt sich ohne Zersetzung aufbewahren; verdünnte Lösungen dagegen trüben sich bald unter Abscheidung von Schwefel, und zwar findet diess auch bei Anwendung von ausgekochtem Wasser statt. Erhöhte Temperatur beschleunigt diese Zersetzung, welche damit endet, dass die Flüssigkeit über dem sich absetzenden Schwefel wieder vollkommen klar wird und nun weder durch längeres Stehen in verschlossenen Gefässen, noch durch mässiges Erwärmen und weiteres Verdünnen eine weitere Trübung erleidet. Die Ausscheidung des Schwefels erfolgt auch hier in kleinen Tropfen, deren

unregelmässiges Aneinanderreihen zu scheinbaren Flocken den Beweis liefert, dass sie in dem bekannten, neuerdings mit S γ bezeichneten zähen Zustande sich befinden, aus dem sie aber, wie ich es bereits vor längerer Zeit in meinem Aufsatze über die Schwefelblumen gezeigt habe, allmählig in denjenigen krystallinischen Zustand übergehen, welchen wir jetzt mit S α bezeichnen. Die über die Menge des sich auf diese Weise ausscheidenden Schwefels von mir angestellten Untersuchungen haben keine übereinstimmenden Resultate gegeben, und ich glaube daraus nur folgern zu können, dass schwerlich die Bildung einer niedrigern Schwefelungsstufe die Veranlassung, sondern wohl nur die Folge der Ausscheidung des Schwefels ist. Ich erhielt einmal den vierzehnten, ein andermal dagegen den fünften Theil des durch Säure aus der Verbindung abscheidbaren Schwefels; die Flüssigkeit enthielt also selbst in letzterem Falle noch mehr Schwefel, als dem Dreifach-Schwefelammonium zukommen würde, und es möchte demnach der Grund wohl eher in dem leichten Zerfallen des Einfach-Schwefelammoniums in Ammoniumsulfhydrat und Ammoniak zu suchen sein.

In Alkohol löst sich das Vierfach-Schwefelammonium beim Ausschlusse der atmosphärischen Luft leicht und ohne Zersetzung auf, diese Auflösung besitzt aber in viel höherem Grade als die wässrige die Eigenschaft, beim Zutritte der atmosphärischen Luft zersetzt zu werden, und es bildet sich dabei unter gleichzeitiger Abscheidung von vielem krystallisirten Schwefel ein eigenthümliches, aromatisch riechendes Product, welches eine weitere Untersuchung verdient.

Beim Erhitzen verhält sich das Vierfach-Schwefelammonium den höheren Schwefelungsstufen ganz analog; es findet, ohne dass die Verbindung schmilzt, auf ihrer Oberfläche ein starkes Kochen statt, die Krystalle umgeben sich bald mit einer Schicht hellgelben geschmolzenen Schwefels, und wasserfreies Ammoniumsulfhydrat breitet sich auf den kalten Wänden des Gefässes in reichlicher Menge als blättriger Ueberzug aus.

Vergebens habe ich, nachdem mir die Darstellung des Vierfach-Schwefelammoniums gelungen war, mich bemüht, durch *fortgesetztes* Einleiten von Ammoniakgas und Schwefelwasser-

stoffgas in die Mutterlauge der genannten Verbindung auch das Dreifach- und Zweifach-Schwefelammonium in fester Form darzustellen. Ich erhielt zwar auf diese Weise noch andere, farblose, grosse Blätter bildende Krystalle, allein diese erwiesen sich bei der Untersuchung als wasserfreies Ammoniumsulfhydrat, welches also auch auf nassem Wege darstellbar ist. Eine von diesen Krystallen abgegossene Flüssigkeit untersuchte ich auf ihren Gehalt an Ammoniak und durch Säure ausscheidbaren Schwefel und setzte derselben noch so viel Schwefel zu, dass sie eine Auflösung von Zweifach-Schwefelammonium darstellte; dennoch aber schoss daraus nur Vierfach-Schwefelammonium an, und es scheint also, als ob der von mir eingeschlagene Weg zur Darstellung der noch in fester Form unbekannten Schwefelungsstufen des Ammoniums nicht geeignet sei.

XLVI.

Ueber die Oxyde des Kobalts und deren Verbindungen mit Kohlensäure.

Von

Beetz.

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Schon Winkelblech, dem wir die letzte ausführliche Arbeit über denselben Gegenstand verdanken, hat gezeigt, dass vier verschiedene Verbindungen von Kobalt und Sauerstoff existiren, nämlich ein Oxydul und ein Oxyd*), analog zusammengesetzt wie die entsprechenden Verbindungen des Eisens, und zwei Zwischenoxyde, ein Oxydoxydul, bestehend aus einem Atom Oxyd und einem Atom Oxydul, ähnlich wie das Magneteisen, und ein Oxyduloxyd, bestehend aus 4 Atomen Oxydul und 1 Atom Oxyd, oder 6 Kobalt und 7 Sauerstoff. Auch hat derselbe schon

---

*) Diese Nomenclatur statt der früheren (Kobaltoxyd und Superoxyd) zu wählen, hat Winkelblech zuerst vorgeschlagen und Berzelius als passend empfohlen. Jahresbericht XVI. 116.

wahrscheinlich gemacht, dass die durch Ammoniak beim Zutritt der Luft hervorgebrachten rothen Lösungen nicht eine eigne Kobaltsäure, sondern nur Kobaltoxyd enthalten, über dessen Entstehen und Natur in diesen Verbindungen er aber noch keine bestimmte Ansicht ausgesprochen hat. In Betreff dieser Oxydationsgrade haben sich Winkelblech's Angaben bestätigt, über ihr Entstehen hat sich indess herausgestellt, dass das Metall und das Oxydul beim Erhitzen an der Luft bis zum Oxyduloxyd oxydirt werden, dagegen das Oxyd nur bis zum Oxydoxydul reducirt wird, ein Umstand, der in früheren Untersuchungen nicht gehörig beachtet ist und daher zu öfteren Irrungen in den Analysen Veranlassung gegeben hat. Ueberhaupt möchte das Oxyduloxyd sich wegen seiner Constanz am besten eignen, um Kobaltverbindungen in dieser Gestalt quantitativ zu bestimmen. Das Oxydhydrat enthielt fast immer 2 Atome Wasser, nur sehr wenige Versuche ergaben deren 3, ohne dass es möglich gewesen wäre, den Grund für diesen verschiedenen Wassergehalt aufzufinden. Die auf nassem Wege dargestellten Niederschläge durch kaustische Alkalien waren bisher wenig bekannt. Nachdem Hr. Beetz gefunden, dass sehr kleine Quantitäten von Sauerstoff die Farbe derselben verändern, setzte er einen Apparat zusammen, durch den es möglich war, die Auflösungen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ohne allen Luftzutritt zu fällen, die Niederschläge auszuwaschen und sogar zu trocknen. Aus vollkommen reinen Oxydullösungen wird durch kaustisches Kali oder Ammoniak zuerst ein himmelblaues basisches Salz gefällt, das beim Kali schnell, beim Ammoniak langsam in ein rosenrothes Hydrat übergeht. Findet ein Luftzutritt statt, so wirken die Alkalien prädisponirend, indem sie mit dem gebildeten Oxyde Verbindungen eingehen, und zwar so, dass, wenn die Luft Zutritt hat, bevor das rothe Hydrat vollständig gebildet ist, man durch Kali einen grünblauen, durch Ammoniak einen graugrünen Niederschlag erhält, welche beide durch Auswaschen ganz frei von Säure, nicht aber frei von Alkali erhalten werden können. Dieselben Niederschläge bekommt man auch, wenn sauerstoffhaltige Lösungen zur Fällung benutzt werden. Ist das Hydrat aber einmal gebildet, so oxydirt es sich sehr schwierig und langsam. Durch einen Ueberschuss von Kali entsteht sowohl aus diesem als aus dem bei Luftzutritt erhaltenen blaugrünen Niederschlage bei erhöhter Temperatur

eine blaue Lösung von Oxyd in Kali, die durch Kohlensäure oder langes Stehen Oxydhydrat absetzt. Deshalb verwandelt sich das rothe Oxydulhydrat, mit Kali übergossen, auch bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, wiewohl sehr langsam, in braunes Oxydhydrat. Anders als mit dem Kali verhält es sich mit Ammoniak, das, selbst im Ueberschuss angewandt, kein Oxyd auflöst, hingegen bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen eine rothe Auflösung mit dem Oxyde bildet. Diess ist die Lösung, in der man früher Kobaltsäure vermuthet hat und von der Winkelblech glaubte, dass das Oxyd als Basis in ihr enthalten sei. Es besteht dieselbe jedoch, wie mehrfache Untersuchungen gezeigt haben, aus 1 Atom $\dddot{C}o$ und 4 Atomen Ammoniak*salz*.

Da das Kobaltoxyd sich mit dem Kali ohne Gegenwart von Säuren verbindet, da ferner diess Oxyd sich aus dem Oxydulhydrat vorzugsweise bei Gegenwart von Alkalien bildet, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass dasselbe auch in seinen Verbindungen mit Ammoniaksalzen nicht die Stelle der Basis, sondern die einer Säure vertritt. Ueberhaupt scheint das Oxyd sich niemals als Basis zu verbinden, denn unter allen Säuren wird es nur von der Essigsäure aufgelöst, und auch mit dieser bildet es offenbar kein Salz, denn beim Abdampfen der Auflösung scheidet sich Oxydhydrat ab und die Flüssigkeit wird theilweise reducirt. Die Farbenveränderung, welche alle Auflösungen von Kobaltoxydul durch die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft erfahren, könnte glauben lassen, dass sich hier Salze bilden, in denen das Kobaltoxyd als Basis auftritt; aber Hr. Beetz hat gefunden, dass sich durch einen Strom von Wasserstoff alles Sauerstoffgas aus diesen Lösungen wieder entfernen lässt, und glaubt deshalb schliessen zu müssen, dass sich kein Oxyd bilde, sondern dass das Sauerstoffgas nur absorbirt in diesen Lösungen enthalten ist.

Mit der Kohlensäure bildet das Kobaltoxydul drei verschiedene Verbindungen:

1) ein schon länger bekanntes rothes Salz, das man erhält, wenn Auflösungen von Kobaltoxydul in der Kälte durch kohlensaure Alkalien gefällt werden, oder wenn dieser Niederschlag in Kohlensäure gelöst und die Lösung gekocht wird, oder wenn die mit doppelt-kohlensaurem Alkali oder mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem

Ammoniak versetzte Lösung, nachdem der Niederschlag abfiltrirt worden, gekocht wird, enthält $5\dot{C}o + 2\ddot{C} + 4\dot{H}$;

2) ein noch helleres rothes Salz, das niederfällt, wenn eine Oxydullösung in der Kälte mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzt wird, enthält $4\dot{C}o + 2\ddot{C} + 5\dot{H}$;

3) ein in seinem reinen Zustande indigblaues Salz. Diess entsteht beim Fällen einer kochenden Kobaltoxydullösung durch kochendes kohlensaures Natron und enthält $4\dot{C}o + \ddot{C} + 4\dot{H}$. Wird dasselbe beim Zutritt der Luft ausgewaschen, so nimmt es eine grüne Farbe an, indem es sich höher oxydirt, hält dann aber auch Kali zurück.

Ausser diesen 3 Salzen erhält man häufig Mischungen, namentlich aus dem ersten und dritten, die eine violette Farbe zeigen.

XLVII.

Quecksilber-Transport.

Eine neue Methode, Quecksilber zu transportiren, ist jetzt bei der Einfuhr des Quecksilbers aus China gebräuchlich, von woher bekanntlich jetzt eine grosse Menge dieses Metalles nach England geht. Es wird in ausgehöhlte Bambusstäbe von einem Fuss Länge und drei Zoll Dicke eingefüllt, die unten und oben mit Harz verschlossen werden. Diese Art des Transportes ist bequem und bei weitem nicht so kostbar als die gewöhnlichen eisernen Flaschen. Statt dieser werden jedoch sehr oft doppelte Beutel von sämischem Leder angewandt, in denen 50 bis 60 Pfund enthalten sind. (*Athen. No.* 860.)

XLVIII.

Ueber die Bestandtheile der Ackererde.

Von

Mulder.

(Fortsetzung v. Band XXI. S. 370.)

(Auszug a. d. *Scheikund. Onderzoek. II. Deel. S.* 76—136.)

Liebig (Agricultur-Chemie) behauptet, dass die ganze Stickstoffmenge dem nicht bedüngten Boden aus der Atmosphäre zugeführt werde; jedoch fehlt dem Beweise, welchen er dafür aufstellt, jede sichere Basis. Er nimmt nämlich an, dass jedes Pfund Regenwasser $\frac{1}{4}$ Gran Ammoniak enthält; aber dieses ist durchaus nicht bewiesen. Aus mehreren Hundert Pfund Regenwasser erhielt Liebig nur Spuren von Ammoniak. Es kann also eben so gut nur $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{16}$ Gr. Ammoniak in 1 Pfund Regenwasser vorhanden sein, und die Menge des durch dasselbe dem Boden zugeführten Stickstoffes wird so bedeutend kleiner. Selbst wenn auch in dem in 20,800 Cubikfuss Luft enthaltenen Wasserdampfe, d. i. in 1 Pfund Wasser, $\frac{1}{4}$ Gr. Ammoniak vorhanden wäre, so folgt daraus nicht, dass bei dem Niederfallen von c. 2,500,000 Pfund Regenwasser auf 2500 Quadratmeter Land jährlich 80 Pf. Ammoniak dem Boden zugeführt werden. Der erste Regen reinigt die Luft. Die ganze Menge des in der Luft vorhandenen Ammoniaks wird bei einem mässigen Regen schon in der ersten Viertelstunde dem Boden zugeführt; das später niederfallende Regenwasser muss viel weniger oder gar kein Ammoniak enthalten. Von den 2,500,000 Pfund Regenwasser, die jährlich auf 2500 Quadratmeter niederfallen, enthalten also vielleicht nur die 250 zuerst niederfallenden Pfunde Spuren von Ammoniak. Beträgt diese Spur nur $\frac{1}{4}$ Gr., so werden den 2500 Quadratmetern jährlich durch das Regenwasser, anstatt 80 Pfund Ammoniak, nur 0,008 Pfund zugeführt. Bei der äusserst geringen Spur von Ammoniak nun, welche in der Luft und im Regenwasser zu entdecken ist, ist es höchst unwahrscheinlich, dass die Pflanze aus demselben eine nur einigermaassen beträchtliche Menge Nahrung ziehen sollte.

Bei einem solchen Stande der Wissenschaft sind allein Versuche und Untersuchungen im Stande, uns der Wahrheit etwas näher zu bringen. Einen kleinen Beitrag zu dieser Kenntniss findet man in der folgenden Abhandlung. Sie behandelt die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Ackererde und die Art und Weise, auf welche dieselben gebildet worden sind.

Nach der Kenntniss der Ulmin-, Geïn- und Huminverbindungen blieben uns besonders noch zwei Stoffe als allgemeine Bestandtheile der Ackererde unbekannt, nämlich die Quellsäure (*Acidum crenicum*) und die Quellsatzsäure (*Acidum apocrenicum*), beide von Berzelius entdeckt. Die Zusammensetzung dieser Substanzen kennen zu lehren, bildet den Hauptheil dieser Abhandlung. Sie gehören zu den Bestandtheilen des Bodens, welche in der Ackererde niemals fehlen und für den Pflanzenwuchs von Wichtigkeit sind. In Verbindung mit andern Körpern, besonders mit Ammoniak, sind sie in Wasser so auflöslich, dass sie durch dicke Schichten von Erde hindurchdringen und in verschiedenen Arten von Quellwässern angetroffen werden. Die Quellsatzsäure bildet sich aus der Quellsäure; beide haben also ohne Zweifel einen und denselben Ursprung.

Bestandtheile von 3 Arten von Ackererde.

Drei Arten von Ackererde wurden bei 100° getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren.

1. War sehr fruchtbare Erde von einem Gemüselande, worauf zuletzt Erbsen waren gebaut worden, von einem innerhalb des Deiches bei Rotterdam belegenen Lande, bestehend aus einer mit Klei gemengten schwarzen Moorerde.

2. Weniger fruchtbar, gelegen in der Nähe von Rotterdam, in dem Bezirke, welcher Zwaanshals genannt wird, röthlich von Farbe und sandig.

3. Erde aus der Umgegend von Amersfoort, also Diluvium, braun und sandig.

100 Grm. dieser Arten von Erde verloren beim Trocknen:

1. 27,74
2. 32,18
3. 33,60.

Es wurde eine andere Menge von 100 Gr. ungetrocknet mit *Wasser* ausgekocht, bis nichts mehr aufgelöst wurde; das

Vasser wurde abfiltrirt, eingedampft und die Salzmasse, nachem sie bei 100° getrocknet worden war, gewogen:

1. 0,424
2. 2,771
3. 1,540.

Die mit Wasser ausgekochten Erdarten wurden nun mit kohnsaurem Natron so lange ausgekocht, bis dieses nicht mehr gerbt wurde; die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und verdünnte chwefelsäure tropfenweise zugesetzt, um dadurch das Humin iederzuschlagen. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt und it Wasser ausgewaschen, bis die Schwefelsäure entfernt war, arauf getrocknet. Da das zuletzt abfliessende Waschwasser gerbt war, so enthielt es Humussäure; diese wurde auf's Neue mitlst Schwefelsäure niedergeschlagen und gesammelt. 100 Theile er 3 Ackererden haben hierbei gegeben:

1. 4,249
2. 5,289
3. 8,667.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Humussäure war niedergehlagen worden, und der Theil des Waschwassers, welcher im nfange ungefärbt abgelaufen war, wurden mit Kali übersättigt, arauf mittelst Essigsäure schwach sauer gemacht und essigures Kupfer zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Das uellsatzsaure Kupferoxyd wurde ausgewaschen und bei 100° etrocknet:

1. 1,865
2. 1,228
3. 0,701.

Die von dem quellsatzsauren Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigeit wurde vorsichtig durch kohlensaures Ammoniak gefällt; enn zu wenig zugesetzt wird, so wird nicht die ganze Menge der uellsäure mit Kupferoxyd niedergeschlagen, und durch einen eberschuss wird der Niederschlag wieder aufgelöst, aber dairch, dass man etwas weniger zusetzt, wird das kohlensaure upferoxyd zugleich mit dem quellsauren leicht präcipitirt. Um as letztere abzuscheiden, wurde das Präcipitat nach dem Filtriren id Auswaschen in sehr wenig Essigsäure aufgelöst und durch Zuitz von Alkohol das quellsaure Kupfer gefällt. Dieses wurde auf

einem bedeckten Filter gesammelt, mit Alkohol schnell ausgewaschen und viele Tage lang in dem luftleeren Raume über Chlorcalcium getrocknet. Die Menge des quellsauren Kupfers betrug:

1. 0,774
2. 1,901
3. 1,260.

Da nun das quellsatzsaure und das quellsaure Kupferoxyd, welches unter diesen Umständen erhalten wird, ungefähr die Hälfte an Säure enthält *), so lässt sich daraus die Menge dieser beiden Säuren in der untersuchten Ackererde ableiten.

Wir beginnen jetzt mit der nähern Untersuchung der in Wasser auflöslichen Salze.

Bestandtheile, auflöslich in Wasser.

Die in Wasser auflöslichen Salze waren sehr hellbraun von Farbe; sie wurden mit Alkohol und darauf mit Wasser ausgekocht; es blieb etwas unaufgelöst zurück.

Die alkoholischen Auflösungen waren alle farblos; freie Quellsatzsäure war also nicht in ihnen vorhanden.

Salpetersaures Silber brachte in allen ein ansehnliches, in Salpetersäure unlösliches und in Ammoniak auflösliches Präcipitat hervor: *Chlor.* Die Spiritusflamme wurde gelb durch einen mit der alkoholischen Lösung befeuchteten Platindraht: *Natron;* also *Chlornatrium.* Schwefelsäure gab einen weissen Niederschlag: *Chlorcalcium.*

Kohlensaures Kali bewirkte in der alkoholischen Lösung, welche vorher mit Wasser verdünnt worden war, keinen Niederschlag; beim Kochen jedoch wurde dieselbe trübe: *Chlormagnesium.*

Chlorplatin zeigte ferner die Gegenwart von *Chlorkalium* an; etwas von der Auflösung eingedampft und mit Kali übergossen, gab weisse Dämpfe bei der Annäherung eines mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstabes: *Chlorammonium.*

Mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht, wurden sie alle schwarz: *Ameisensäure.* Essigsaures Kupfer bringt keinen Niederschlag hervor, also ist keine Quellsäure vorhanden, und Quellsatzsäure kann schon wegen der Farblosigkeit der alkoholischen Auflösung nicht zugegen sein.

---

*) S. weiter unten.

Die alkoholische wie die wässerige Auflösung reagiren beide
utral.

Die wässerigen Lösungen sind alle hellbraun gefärbt. Durch
:agentien lassen sich in ihnen *Natron*, *Kali*, *Schwefelsäure*,
ılk, *Huminsäure*, *Quellsäure*, *Quellsatzsäure*, *Ammoniak* und
ıonerde nachweisen. Dieselben eingedampft und mit verdünn-
r Schwefelsäure destillirt, geben alle eine saure Flüssigkeit,
elche *Essigsäure* und *Ameisensäure* enthält; die letztere kann
eilweise ein Zersetzungsproduct der Quellsatzsäure sein.

Aus diesen Versuchen folgt, dass unter den in Wasser auf-
slichen Substanzen von 5 Arten Ackererde in grösserer oder ge-
agerer Menge gefunden worden sind:

Chlor-Natrium.
— Calcium.
— Magnesium.
— Kalium.
— Ammonium.

Ameisensäure,
Essigsäure,
Schwefelsäure,
Quellsäure,
Quellsatzsäure,
Huminsäure,
Kohlensäure,
} mit Kali, Natron, Kalk, Thonerde verbunden.

Die so allgemeine Annahme, dass alle in Wasser unlösli-
en Stoffe des Bodens den Pflanzen keine Nahrung darbieten
nnten, scheint nicht richtig zu sein, da nirgends bewiesen
ırden ist, dass die organischen unlöslichen Substanzen nicht
rch die äussersten Wurzelenden für die Aufnahme als Nahrung
llten geschickt gemacht und in solche Stoffe umgeändert wer-
ın können, welche zu gelegener Zeit, indem der Boden durch
:genwasser angefeuchtet wird, von den äussersten Wurzel-
den aus nach andern Theilen der Pflanze geführt werden.

Wir wollen jetzt zu der nähern Untersuchung der Bestand-
eile der genannten drei Arten von Ackererde übergehen.

Ueber die Humussäure noch etwas zu sagen, halte ich für un-
ıthig nach dem, was ich früher (Bd. XXI) über dieselbe mitge-
eilt habe. Ich gehe deswegen zu der Quellsäure und der Quell-

satzsäure über, Säuren, welche wir ihrer Zusammensetzung nach bisher noch nicht gekannt haben.

Quellsatzsäure.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd, wie es bei der angegebenen Bereitungsmethode erhalten wird, kann zur Analyse verwandt werden; jedoch sind die durch Kali aufgelösten Stoffe, welche mit Kupferoxyd unlösliche Verbindungen eingehen können, durch das essigsaure Kupferoxyd mit niedergeschlagen worden, hauptsächlich die Kiesel- und Phosphorsäure; diese stehen aber der Analyse des quellsatzsauren Kupferoxyds nicht im Wege.

In einem trocknen Luftstrome wurde das quellsatzsaure Kupferoxyd einige Stunden lang bei 100° getrocknet; 2,300 aus der Ackererde Nr. 1 verloren bei 110° 0,020; bei 120° noch 0,060, bei 130° noch 0,055 und bei 140° noch 0,010. Bei der genannten Temperatur wurde das Salz nun so lange getrocknet, bis es bei derselben nichts mehr an Gewicht verlor. Ungeachtet dieser hohen Temperatur zeigt doch die Analyse, dass zuweilen noch nicht alles Wasser vollkommen war ausgetrieben worden, welches auch ohne theilweise Zersetzung vielleicht nicht möglich gewesen wäre.

Die früher angegebene Bereitungsmethode des quellsatzsauren Kupferoxyds bewirkt, dass man eine Verbindung erhält von anomaler Zusammensetzung. Die Quellsatzsäure nämlich hält eben so hartnäckig Ammoniak zurück, wie diess hinsichtlich des Wassers der Fall ist, eine Eigenschaft, welche sie mit der Humussäure theilt (vgl. Bd. XXI); im reinen Zustande ist sie frei von Stickstoff. Da wir nun die Ackererde mit kohlensaurem Natron gekocht haben, so ist ein Theil des Ammoniaks aus der Quellsatzsäure ausgetrieben worden, aber nichts desto weniger ein anderer Theil noch damit verbunden geblieben.

Um die folgenden Versuche hinlänglich zu verstehen, wollen wir im voraus mittheilen, dass die Quellsatzsäure eine 5basische Säure ist und die Formel hat: $C_{48} H_{24} O_{24}$. Die folgenden Salze, welche nach der oben angeführten Methode bereitet sind, sind also Doppelsalze von Kupferoxyd und Ammoniak.

I. 0,785 aus der 1. Ackererde gaben 0,336 unverbrennbaren Rückstand, welcher grösstentheils aus Kupferoxyd bestand, also 42,80 Proc.

1,346 gaben 1,445 CO_2 u. 0,260 Aq.
1,057 - 1,126 - u. 0,207 -
2,357 - Stickstoff vor dem Versuche bei 16° und 752,5 Mm. 118 CbC.,
— - nach dem Versuche bei 16,75° und 755 Mm. 140 CbC.

II. 1,287 aus der 2. Ackererde gaben 0,606 unverbrennbaren Rückstand = 47,10 Proc.

1,377 gaben 1,340 CO_2 und 0,273 Aq.
1,675 - Stickstoff vor d. Versuche bei 18° und 762,3 Mm. 120,5 CbC.,
— - nach dem Versuche bei 18° und 758,2 Mm. 151,0 CbC.

		I.	II.	III.
C	=	51,89	51,46	50,83
H	=	3,75	3,79	4,16
N	=	3,37		4,09
O	=	40,99		40,92.

Die Analysen beider Salze, ungeachtet diese aus ganz verschiedenen Erdarten erhalten worden sind, kommen völlig überein; berechnet erhält man:

C_{48}	=	51,66
H_{43}	=	3,78
N_3	=	3,74
O_{29}	=	40,82.

Diese Formel drückt aus:

$$C_{48} H_{24} O_{24} + 1\frac{1}{2} N_2 H_6 + 5 \text{ Aq.}$$

für den organischen Stoff, welcher mit dem Kupferoxyd verbunden war. Das Salz ist also ein quellsatzsaures Kupferoxyd-Ammoniak und in der Erde wahrscheinlich als Doppelsalz, als quellsatzsaures Kalk-Ammoniak oder mit andern Basen vorhanden gewesen.

Bei der Untersuchung verschiedener Erdarten nach einer und derselben Methode trifft man nicht immer ein quellsatzsaures Ammoniak von der so eben genannten Zusammensetzung an. Wenn man hierauf nicht aufmerksam ist, so kann man leicht eben so wie Hermann eine Reihe verschiedener Stoffe in der Ackererde finden und dieselben mit verschiedenen Namen belegen. Die folgenden Analysen werden hierzu den Beweis liefern.

Nach der obigen Methode wurde aus zwei verschiedenen Sorten Gartenerde quellsatzsaures Kupferoxyd bereitet.

I. 1,110 gaben 0,482 CuO = 43,42 Proc.
1,212 - 1,200 CO_2 und 0,241 Aq.
1,197 - Stickstoff vor dem Versuche bei 13^c u. 772,3 Mm. 113,25 CbC.,
- nach dem Versuche bei 11° u. 774,2 Mm. 123,5 CbC.

II. 0,684 von der andern Erde gaben 0,301 CuO = 44,01 Proc.
1,164 gaben 1,136 CO_2 und 0,237 Aq.
2,084 - Stickstoff vor dem Versuche bei 14,5° u. 765,8 Mm. 119,5 CbC.,
- nach dem Versuche bei 10° u. 766 Mm. 132 CbC.

		I.	II.
C	=	48,37	48,18
H	=	3,90	4,04
N	=	1,11	1,48
O	=	46,62	46,30.

Die Zusammensetzung ist also folgende:

		Berechnet.
C_{48}	=	49,24
H_{47}	=	3,94
N_1	=	1,19
O_{31}	=	45,63,

eine Zusammensetzung, welche ausgedrückt werden kann durch $C_{48}H_{24}O_{24} + \frac{1}{2} N_2H_6 + 10$ Aq.

Dieselbe Abweichung, wie hier bei den Verbindungen der Quellsatzsäure, haben wir früher bei den Humaten des Ammoniaks aus verschiedenen Arten von Ackererde erhalten (vgl. Bd. XXI). Liebig hält diese Stoffe wirklich für von einander verschieden, so dass sie einen verschiedenen Namen verdienten; diese Ansicht kann ich jedoch nicht theilen. Der einzige Unterschied besteht nur in dem verschiedenen Wasser- und Ammoniakgehalt, der eigentliche Grundstoff bleibt immer derselbe, und wenn man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff abscheidet und die zurückbleibende Säure mit Ammoniak zu einem einfachen Salze ver-

bindet, findet man keine Verschiedenheiten in der aus den verschiedenen Erdarten dargestellten Quellsatzsäure (vergl. Berzelius's Lehrbuch, Bd. VIII. S. 405).

Die Quellsatzsäure lässt sich auch künstlich darstellen, durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen und Holzkohle. Die Salpetersäure giebt zur Bildung von Ammoniak den Sauerstoff und Stickstoff her, welche sich mit dem Wasserstoff des organischen Körpers verbinden, eine Umsetzung, welche in vieler Hinsicht merkwürdig ist und worauf wir später zurückkommen werden. Bei der Betrachtung der Zersetzungsproducte der organischen Stoffe mit Salpetersäure bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass zwei Namen von Substanzen aus der Wissenschaft müssen entfernt werden, nämlich die der Nitro-Humin- und der Nitro-Phloretinsäure, welche nichts Anderes als quellsatzsaures Ammoniak sind.

Die Nitro-Huminsäure (Bd. XXI. 360), welche ich mittelst Salpetersäure aus Humussäure von Zucker (I. u. II.) und von der Ackererde (III. u. IV.) erhalten habe, hat folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	At.	Ber.
C =	55,14	55,43	54,62	54,80	48	55,10
H =	3,33	3,49	3,55	3,58	34	3,19
N =		2,98	2,93		2	2,66
O =		38,10	38,90		26	39,05.

Das Atomgewicht ist 6658,07. — Die Identität dieser Stoffe ist unzweifelhaft. Die Formel drückt aus $C_{48} H_{24} O_{24} + N_2 H_6 + 2 H_2O$ und zeigt also die Zusammensetzung eines ganz regelmässig gebildeten quellsatzsauren Ammoniaks, woraus vielleicht durch ein noch stärkeres Trocknen als bei 140° das eine Aequivalent Wasser noch ausgetrieben werden kann.

Die Nitro-Huminsäure haben wir (a. a. O.) als eine 4basische Säure kennen lernen. Berzelius hat die stickstoffhaltige Quellsatzsäure und zwar das quellsatzsaure Ammoniak in Verbindung mit Basen untersucht und als Atomgewicht für diesen Stoff 1693 und 1642, im Mittel 1667,5 gefunden; die Formel $C_{48} H_{34} N_2 O_{26}$ giebt 6658,07; $4 \times 1667{,}5$ ist gleich 6670,0. Grössere Uebereinstimmung kann man nicht verlangen.

Indessen kann sowohl die Quellsatzsäure von Berzelius wie unsere Nitro-Huminsäure vom Ammoniak befreit werden, wie

unten wird gezeigt werden. In dem Bleisalze, worin 4 Aeq. PbO und 1 Aeq. Ammoniak vorkommen, treffen wir 5 Aeq. Basis an. Die Quellsatzsäure (d. i. die Nitro-Huminsäure) ist also 5- und nicht 4basisch. Die Analyse und Zusammensetzung des Bleisalzes (C_{48} H_{26} O_{25} + N_2 H_6, H_2O + 4 PbO oder C_{48} H_{24} O_{24} + N_2 H_8O + 4 PbO + Aq.) siehe Bd. XXI. 362. Wenn also die Quellsatzsäure 5basisch ist, so ist das oben analysirte Kupfersalz ein basisches quellsatzsaures Kupferoxyd-Ammoniak, welches 10 Aeq. Basis enthält. Sättigt man die Nitro-Huminsäure ($\frac{1}{5}$ quellsatzsaures Ammoniak) mit Ammoniak, dampft die Flüssigkeit ein und trocknet die Masse bei 120°, so erhält man ein 3basisches Salz (a. a. O.). Die Formel ist nämlich C_{48} H_{24} O_{24} + 3 N_2 H_6 + 3 Aq.

Die Gleichheit der Nitro-Phloretinsäure und des apokrensauren Ammoniaks ist eben so leicht nachzuweisen. Stas, der die Nitro-Phloretinsäure dargestellt und untersucht hat, hat sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phloridzin erhalten. Die von ihm angeführten Eigenschaften sind denen des $\frac{1}{5}$ quellsatzsauren Ammoniaks völlig gleich. Die von Stas gefundene Zusammensetzung weicht im Kohlenstoffgehalte ein wenig ab; diess kann aber einer Unvollkommenheit der Analyse oder der Verunreinigung der Substanz zugeschrieben werden. Ich habe selbst, ehe ich eine gute Methode kannte, die Nitro-Huminsäure rein zu erhalten, eine ähnliche Verbindung wie Stas untersucht (a. a. O. S. 363):

	Nitro-Phloretinsäure; Stas. I.	II.	Nitro-Huminsäure, unrein; Mulder.
C =	55,1	55,6	53,71
H =	3,7	3,8	3,44
N =	5,3		5,02
O =	35,9		37,83.

Die von mir untersuchte Substanz habe ich früher mit Unrecht als unrein verworfen (a. a. O. S. 364). Stas sagt, dass bei einer hohen Temperatur aus der Nitro-Phloretinsäure Stickstoffoxyd ausgetrieben würde; seine Stoffe sind also sicher unrein gewesen. Die wahre Zusammensetzung der Nitro-Phloretinsäure ist nämlich nicht C_{30} H_{24} N_2 O_{15}, wie Liebig behauptet

(„Organische Chemie"), oder $C_{24} H_{20} N_2 O_{12}$, wie Stas angenommen hat, sondern:

$$C_{48} = 53{,}39$$
$$H_{40} = 3{,}63$$
$$N_4 = 5{,}15$$
$$O_{26} = 37{,}83,$$

oder $C_{48} H_{24} O_{24} + 2 N_2 H_6$, 2 Aq., d. i. Quellsatzsäure, verbunden mit 2 Aeq. Ammoniumoxyd.

Die Bildung von quellsatzsaurem Ammoniak aus Phloridzin durch Salpetersäure ist merkwürdig. Zuerst wird Phloretin und Traubenzucker erzeugt; unter der Einwirkung derselben Salpetersäure entsteht unmittelbar darauf aus dem letztern Humussäure, und wiederum unmittelbar darauf aus Phloretin und Humussäure, unter der Einwirkung derselben Salpetersäure, quellsatzsaures Ammoniak. Von diesen drei schnell auf einander folgenden Metamorphosen, wenn man Phloridzin mit starker Salpetersäure übergiesst, kann man die beiden letztern schon mit den Augen unterscheiden. Die Masse ist einen Augenblick kohlschwarz und wird darauf braun; das Braune ist quellsatzsaures Ammoniak, das Schwarze die aus dem entstandenen Traubenzucker gebildete Humussäure. Wahrscheinlich enthielt das von Stas analysirte quellsatzsaure Ammoniak, von ihm Nitro-Phloretinsäure genannt, noch etwas Phloretin eingemengt; diess nämlich giebt bei der Analyse 66 Proc. Kohlenstoff.

Wir wenden uns jetzt zu der Zusammensetzung der vom Ammoniak befreiten Quellsatzsäure.

Humussäure aus Zucker wurde mittelst Salpetersäure nach der früher angegebenen Methode in $\frac{1}{5}$ quellsatzsaures Ammoniak (Nitro-Huminsäure) verwandelt. Diess wurde mit Kalilösung gekocht; es entwickelte sich eine beträchtliche Menge Ammoniak. Die Flüssigkeit wurde zur Trockenheit verdampft, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt. Zu der Flüssigkeit, welche quellsatzsaures Kali und schwefelsaures Kali enthielt, wurde etwas Alkohol gesetzt, um das schwefelsaure Kali niederzuschlagen, und dieses abfiltrirt; zu der alkoholischen Flüssigkeit wurde nun essigsaures Kupferoxyd zugesetzt, das Präcipitat gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,495 gaben 0,120 Kupferoxyd, woraus sich das Atomgewicht der ammoniakfreien Säure ergiebt = 1548.

1,426, worin 1,080 Quellsatzsäure, 2,250 CO_2 und 0,300 Aq.; Stickstoff wurde nicht gefunden.

		Gef.	At.		Ber.
C	=	57,61	48	3668,88	57,95
H	=	3,09	26	174,71	2,56
O	=	39,30	25	2500,00	39,49
				6343,59.	

Wenn wir nun bedenken, dass die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt wurde, so kann diess Salz keine 5 Aeq. Basis enthalten. 1548 × 4 = 6192; also nur 4 Aeq. Basis. Es ist wahrscheinlich nach dem, was wir oben sagten, dass das Salz noch 1 Aeq. Wasser enthält, und die Zusammensetzung ist dann also: $C_{48} H_{24} O_{24} + 4 CuO$, 1 Aq.,
welches wiederum eine 5basische Säure giebt.

Das Kupfersalz wurde in Wasser ausgerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit eingedampft und die Quellsatzsäure bei 140° getrocknet.

0,463 gaben 0,960 CO_2 und 0,140 Aq.

		Gef.	At.	Ber.
C	=	57,35	48	56,94
H	=	3,36	28	2,71
O	=	39,29	26	40,35

$= C_{48} H_{24} O_{24} + 2$ Aq.

Die Quellsatzsäure wurde auch noch an Bleioxyd gebunden und dieses Salz analysirt. 0,952 organische Substanz in demselben gaben CO_2 2,034 und Aq. 0,246.

			At.	Ber.
C	=	59,06	48	59,00
H	=	2,87	24	2,41
O	=	38,07	24	38,58.

Das Atomgewicht der Säure ist also 6218,63.

Quellsäure.

Das auf die oben angegebene Weise erhaltene quellsaure Kupferoxyd enthält etwas phosphorsaures Kupfer eingemengt; zur Analyse ist es indessen vollkommen anwendbar, aber das Aequivalentgewicht lässt sich aus diesem Salze nicht ableiten. Die *leichte* Umwandlung der Quellsäure in Quellsatzsäure, selbst in

ihren Verbindungen, hat mich veranlasst, von aller weiteren Reinigung des Salzes abzustehen und lieber eine kleine Einmengung von phosphorsaurem Kupfer zu dulden; das quellsaure Kupferoxyd, welches der Analyse unterworfen wurde, war schön grasgrün und enthielt keine nennenswerthe Spur von quellsatzsaurem Kupferoxyd.

Das quellsaure Kupferoxyd ist eben so schwierig vollkommen zu trocknen wie das quellsatzsaure. 3,210, einige Stunden lang in einem trocknen Luftstrome bei 100° getrocknet, verloren bei 120° noch 0,085, bei 140° noch 0,060. Bei dieser Temperatur wurde die Verbindung getrocknet, bis sie nichts mehr verlor, und sodann der Analyse unterworfen.

Von aus der Ackererde Nr. 2 (s. oben) dargestelltem quellsaurem Kupferoxyd gaben 1,109 an unverbrennbarem, grösstentheils aus Kupferoxyd bestehendem Rückstand 0,822 = 74,12 Procent.

1,138 gaben 0,480 CO_2 und 0,146 Aq.

2,255 - Stickst. vor d. Vers. b. 18° u. 750,3 Mm. 114,5 CbC.

— - - nach - - - 16° - 749,3 - 134 -

	Gef.	At.	Ber.
C =	44,98	24	45,59
H =	5,50	34	5,27
N =	3,88	2	4,41
O =	45,64	18	44,73.

Das Atomgewicht, hiernach berechnet, ist 4023,63. Berzelius hat nun als Aequivalent für die Quellsäure gefunden: 1333,4 und 1358,4, im Mittel 1345,9, welches dreimal genommen 4037,7 oder eine Zahl giebt, die so nahe wie möglich der Formel entspricht.

Die von Berzelius untersuchte Quellsäure besteht eben so wie seine Quellsatzsäure aus einem Ammoniaksalze und einer polybasischen Säure. Der so eben untersuchte Körper enthält 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Aequivalent Wasser, so dass die Zusammensetzung der Quellsäure folgende wird:

$$C_{24} H_{26} O_{17} + N_2 H_8 O, \text{ oder}$$
$$C_{24} H_{24} O_{16} + N_2 H_8 O + Aq.$$

Man kann leicht die Hälfte des Ammoniaks aus dem so eben angeführten quellsauren Ammoniak entfernen, indem man das

Kupfersalz nur nochmals in einem Ueberschuss von Essigsäure auflöst und Alkohol zu der Flüssigkeit setzt, wodurch die Quellsäure in Verbindung mit Kupferoxyd und Ammoniak, aber nur mit der Hälfte und zuweilen noch weniger, gefällt wird. Auf diese Art sind die folgenden quellsauren Verbindungen behandelt worden, bevor sie der Analyse unterworfen wurden.

Die aus der dritten oben genannten Ackererde dargestellte Verbindung gab in 0,457 an unauflöslichem, grösstentheils aus Kupferoxyd bestehendem Rückstand 0,173 = 37,83 Proc.

0,859 gaben 0,884 CO_2 und 0,257 Aq.
0,838 - 0,852 - - 0,244 -
0,501 - Stickst. vor d. Vers. b. 12,5° u. 761 Mm. 118,5 CbC.
— - - nach - - - 13° - 759,6 - 123,5 -

	Gefunden.		At.	Ber.
C =	45,77	45,22	24	45,53
H =	5,35	5,20	31	5,11
N =	1,94		1	2,20
O =	46,94		18	47,16,

oder $2\,(C_{24}\,H_{26}\,O_{17}) + N_2\,H_8\,O$, d. i.:
$2\,(C_{24}\,H_{24}\,O_{16} + H_2O) + N_2\,H_8\,O$.

Aus der zweiten oben genannten Erdart gaben 0,487 Gr., nachdem sie in einer beträchtlichen Menge Essigsäure aufgelöst und mit Alkohol gefällt waren, an unlöslichem Rückstand 0,292 = 60,17 Proc.

0,615 gaben 0,417 CO_2 und 0,110 Aq.
1,268 gaben nur 5 CbC. Stickstoff bei 14°.

Die Ammoniakmenge war also so gering, dass sie nicht beachtet zu werden braucht.

	Gef.	At.	Ber.
C =	46,87	24	46,78
H =	4,97	30	4,77
O =	48,16	19	48,45,

oder $C_{24}\,H_{24}\,O_{16} + 3\,H_2O$.

Aus diesen Analysen ergiebt sich also die Zusammensetzung der Quellsäure. Es bleiben noch einige Zweifel übrig hinsicht-

lich des wahren Aequivalentgewichtes derselben, ob dieses wirklich das Drei- oder das Mehrfache des von Berzelius bei dem quellsauren Ammoniak gefundenen ist. Wir haben oben für das quellsaure Ammoniak 4023,63 angenommen, aber es ist augenscheinlich höher. Die Zusammensetzung des oben angeführten Ammoniaksalzes ist nämlich nicht die des reinen quellsauren Ammoniaks, sondern die des quellsauren Ammoniaks, welches mit Kupferoxyd verbunden ist. Wenigstens ist also die Quellsäure eine vierbasische Säure, indem eins oder alle Aequivalente Ammoniak oder auch feste Basen sein können, wie bei den quellsatzsauren Verbindungen. Es ist mir nicht möglich gewesen, die Phosphorsäure vollkommen von der Quellsäure abzuscheiden, so dass nur annähernd das Aequivalentgewicht bestimmt werden konnte; das nach der Formel $C_{24}\ H_{24}\ O_{16}$ berechnete ist 3584,19.

Die Zusammensetzung der Quellsäure ist einfach und steht in einer unmittelbaren Verbindung mit der der Quellsatzsäure, so dass die letztere, welche allmählig aus der ersteren entsteht, in ihrer Bildung recht gut verfolgt werden kann. Wenn man quellsaures Kupferoxyd feucht der Luft aussetzt, dann bildet sich nichts Anderes als quellsatzsaures Kupferoxyd und Wasser. Hiervon habe ich mich auf folgende Art überzeugt. In eine mit atmosphärischer Luft gefüllte und mit Quecksilber abgeschlossene getheilte Röhre wurde angefeuchtetes quellsaures Kupferoxyd von schön grasgrüner Farbe gebracht und das Ganze einige Tage sich selbst überlassen. Die Menge der Luft verminderte sich, und als nach einigen Tagen keine Abnahme mehr stattfand, wurde das quellsaure Kupferoxyd, welches nun grösstentheils in quellsatzsaures verwandelt worden war, unter das Quecksilber durch weggenommen. Als nun etwas Kalilauge in das Rohr hineingebracht wurde, zeigte sich keine Verminderung in dem Volumen der zurückgebliebenen Luft. Das quellsaure Kupferoxyd, welches von Grasgrün fahlbraun geworden war, brauste durchaus nicht mit Säuren auf, kohlensaures Kupfer war also nicht gebildet worden, und da keine anderen Producte als Kohlensäure oder Wasser möglich waren, so ist es also klar, dass das letztere aus dem Sauerstoffe der Luft und dem Wasserstoffe der Quellsäure muss gebildet worden sein. Verdoppeln wir nämlich die Atomzahl der Quellsäure, so haben wir:

	C	H	O
Quellsäure	48	48	32
Quellsatzsäure	48	24	24
		24	8.
Ziehen wir davon ab:		16	8
so bleiben also:		H 8.	

Wenn also ein Doppeläquivalent der Quellsäure O_4 aus der Luft aufnimmt, so wird Quellsatzsäure und Wasser und nichts Anderes gebildet werden.

Bildung der untersuchten Stoffe in der Ackererde.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass alle bis jetzt bekannten Bestandtheile der Ackererde, die Geïnsäure, Ulminsäure, Humussäure, Quellsäure und Quellsatzsäure, stickstofffreie Körper sind und mit Ammoniak oder anderen Basen verbunden werden können, damit auch zum Theil verbunden vorkommen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass als eigenthümliche feste Zersetzungsproducte aller organischer Stoffe keine anderen in der Ackererde vorkommen. Der Ursprung dieser Substanzen ist nicht bei allen mit Sicherheit nachzuweisen. Die Quellsatzsäure kann und muss aus der Quellsäure entstehen. Bildet sie sich auch aus der Humussäure? Diese Frage lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit mit Ja beantworten. Wir sahen nämlich, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Huminsäure $\frac{1}{6}$ quellsatzsaures Ammoniak entsteht. Wir werden sogleich mittheilen, auf welche Weise die Elemente der Salpetersäure in dem Boden condensirt werden.

Auf welche Art die Quellsäure sich bildet, ist schwieriger nachzuweisen. Die Zusammensetzung derselben ist $C_{24}\,H_{24}\,O_{16}$. Wir finden also in derselben dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie in der Cellulose, Stärke, im Gummi, Zucker vorhanden sind. Wenn bei der faulenden Zersetzung aus einer dieser Substanzen die Quellsäure in der Ackererde gebildet wird — und es ist diess wahrscheinlich —, so kann es folgendermaassen geschehen:

Cellulose	$C_{24} H_{42} O_{21}$
Quellsäure	$C_{24} H_{24} O_{16}$
	$H_{18} O_5$
O_4 aus der Luft	O_4
9 Aq.	$H_{18} O_9$.

In dem faulenden Holze finden wir vom Anfange des Faulens ı Quellsäure, Quellsatzsäure und Ulminsäure. Die Quellsäure ›rschwindet, wenn man die faulenden Stoffe dem freien Luftıtritt aussetzt. Mit Basen verbunden, hat sie fast eine noch ›össere Neigung, in Quellsatzsäure überzugehen. In den oberen Erdschichten kommt also keine Quellsäure vor, in den unteren kann sie sich erhalten.

Entsteht aus Cellulose Humussäure oder Humin, so werden ıerst Ulminsäure und Ulmin gebildet und diese durch den oxydinden Einfluss der Luft in Huminsäure und Humin verändert.

Ulmin und Ulminsäure	$C_{40} H_{28} O_{12}$
O_2 aus der Luft	O_2
Humin und Huminsäure	$C_{40} H_{24} O_{12}$
2 Aq.	$H_4 O_2$.

Bildet sich endlich Geïnsäure aus Huminsäure, so geschieht ess wiederum durch Oxydation:

Humussäure	$C_{40} H_{24} O_{12}$
Sauerstoff aus der Luft	O_2
Geïnsäure	$C_{40} H_{24} O_{14}$.

Wird Cellulose in Ulminsäure verwandelt, so kann diess ıch dem folgenden Schema geschehen, wobei wiederum Wasırstoff übrig bleibt:

Cellulose	$C_{48} H_{84} O_{42}$
Ulminsäure	$C_{40} H_{28} O_{12}$
Kohlensäure	C_8 O_{16}
Wasser	$H_{28} O_{14}$
	$C_{48} H_{56} O_{42}$.

Hierbei bleiben H_{28} übrig. Es ist nun mit Bestimmtheit ıchzuweisen, dass sich beim Faulen der Cellulose Kohlensäure ıd Ulminsäure bilden, welche, indem sie bei dem weitern Fort-

schreiten des Processes in Huminsäure verwandelt wird, O_2 bedarf, um H_{24} übrig zu lassen.

Nur sieben Stoffe kennen wir als feste Zersetzungsproducte der Cellulose, eines der Hauptbestandtheile im Pflanzenreiche; diese sind Ulmin, Humin und die dazu gehörigen Säuren, die Geïnsäure, Quellsäure und die Quellsatzsäure. Die Analyse ganz verschiedener Arten von Pflanzenerden hat nichts Anderes geliefert. Was aus dem sogenannten, die Cellulose incrustirenden Stoffe wird, ist nicht bekannt, eben so wenig was aus den Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, aus den Harzen, Farbstoffen und vielen andern Körpern des Pflanzenreiches wird. Von den thierischen Substanzen ist es bekannt, wenigstens von allen Proteïnverbindungen, dass sie unter Aufnahme von Sauerstoff in Huminsäure und Ammoniak verwandelt werden (Bd. XXI. 343). Vom Leime ist diess nicht bekannt, aber ausgemacht ist es, dass Ammoniak aus demselben entstehen kann und dass aus $C_{13} H_{20} N_4 O$ wenigstens $2\ N_2 H_6$ sich bilden. Was aus den andern Elementen bei der faulenden Gährung wird, ist noch unbekannt.

Nehmen wir nun die drei zuerst in dem Boden gebildeten und in demselben immer vorkommenden Substanzen, und denken wir sie uns aus der Cellulose gebildet, so haben wir:

Ulminsäure	$C_{40} H_{28} O_{12}$
Quellsäure	$C_{24} H_{24} O_{16}$
Quellsatzsäure	$C_{48} H_{24} O_{24}$
	$C_{112} H_{76} O_{52}$.

Wenn diese drei Substanzen zu gleicher Zeit aus der Cellulose entstehen, so sehen wir, dass unter der Bildung von Kohlensäure 60 Aeq. Wasserstoff übrig bleiben:

5 Aeq. Cellulose	$C_{120} H_{210} O_{105}$
davon 8 Aeq. Kohlensäure	$C_{8}\ \ O_{16}$
	$C_{112} H_{210} O_{89}$
Ulminsäure und Quellsäure	$C_{112} H_{76} O_{52}$
	$H_{134} O_{37}$
37 Aq.	$H_{74} O_{37}$
	H_{60}.

Wir wissen nun, dass bei der faulenden Gährung Sauerstoff *absorbirt* wird und nicht eben viel Kohlensäure an dessen Stelle

tritt (s. unten); dieser Sauerstoff dient dazu, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden. Bei der Umwandlung von einfacher Cellulose in Ulminsäure sahen wir 8 Aeq. Kohlensäure frei werden. Zur Entwickelung dieser Kohlensäure ist keine Absorbirung von Sauerstoff nothwendig, eben so wenig wie bei der alkoholischen Gährung des Zuckers. Aber soll aus dem sogenannten incrustirenden Stoffe Ulminsäure gebildet werden, aus einem Stoffe, dessen Quantität weit ansehnlicher ist in den holzartigen Gewächsen als die der eigentlichen Cellulose, so geschieht die Entwickelung der Kohlensäure und die Absorbirung von Sauerstoff in einem noch unbekannten Verhältnisse. Wird die Ulminsäure vielleicht in Quellsäure verändert, so ist dazu Sauerstoff nothwendig, und wohl weit mehr, als Kohleusäure entwickelt wird.
36 Aeq. Sauerstoff +

Ulminsäure	$C_{40}\ H_{28}\ O_{48}$
Quellsäure	$C_{24}\ H_{24}\ O_{16}$
Kohlensäure	$C_{16}\ \ O_{32}$
Wasserstoff	H_4.

Auch hierbei bleibt wiederum Wasserstoff übrig. Mit einem Worte: bei der faulenden Gährung der indifferenten Pflanzenstoffe, der Cellulose, Stärke, des Gummi's, Zuckers, und ihrer Umwandlung in Humin, Ulmin, Ulminsäure, Huminsäure, Quellsäure und Quellsatzsäure, wird stets Wasserstoff frei, und noch viel mehr, wenn alle diese Stoffe bei fortwährender Zersetzung in Kohlensäure, unter Absorbirung von Sauerstoff, verändert werden. In diesem Falle wird an Wasserstoff frei:

Ulminsäure	$C_{40}\ H_{28}\ O_{12}$
Quellsäure	$C_{24}\ H_{24}\ O_{16}$
Quellsatzsäure	$C_{48}\ H_{24}\ O_{24}$
	$C_{112}\ H_{76}\ O_{52}$
Sauerstoff aus der Luft	O_{172}
Kohlensäure	$C_{112}\ \ O_{224}$
Wasserstoff	H_{76}.

Die Frage ist nun, ob aller Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbunden wird. Auf die Beantwortung dieser Frage wollen wir näher eingehen; sie ist von Bedeutung. Nach Liebig muss sie mit Ja beantwortet werden; nach ihm

wird aller Wasserstoff und Kohlenstoff der Pflanzenstoffe durch den Sauerstoff der Luft zuletzt in Wasser und Kohlensäure verwandelt.

Bei der faulenden Gährung muss man vor allen Dingen zwei Verhältnisse unterscheiden: vollkommener und unvollkommener Zutritt der Luft. Wenn das Erstere der Fall ist, so oxydiren sich der Kohlenstoff und der Wasserstoff der organischen Substanzen völlig zu Kohlensäure und Wasser, und enthält die Substanz Stickstoff, so wird dieser zu Salpetersäure oxydirt, nachdem sich zuerst Ammoniak gebildet hatte, wie dieses Liebig deutlich nachgewiesen hat. Beim unvollkommenem Zutritt des Sauerstoffes geht das Faulen ganz anders vor sich. Dann bilden sich zuerst die genannten Humin-, Ulmin-, Geïn- und Quell-Stoffe. Der Kohlenstoff, der nicht Sauerstoff genug findet, um zu Kohlensäure zu werden, bildet Kohlenoxyd und mit dem Wasserstoffe Kohlenwasserstoffe; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoffe der organischen Substanzen nicht weiter als zu Ammoniak, und ist Schwefel und Phosphor vorhanden, zu Schwefel- und Phosphorwasserstoff.

In der Ackererde ist der Zutritt der Luft theils vollkommen, theils unvollkommen. Die obersten Lagen erleiden eine ganz andere Veränderung als die darunter gelegenen. In den erstern geht eine vollkommene Oxydation zu Kohlensäure, Wasser und Salpetersäure (nach vorangegangener Bildung von Ammoniak) vor sich. In den untern Schichten geht zum Theil auch die Oxydation vor sich, aber zum Theil bilden sich die Producte, welche im verschlossenen Raume aus organischen Substanzen entstehen. In den untern Lagen kann sich keine grosse Menge Kohlensäure erzeugen, kein Ammoniak sich zu Salpetersäure oxydiren. Die untern Lagen der Ackererde sind mit atmosphärischer Luft vermengt, aber dieselbe erfrischt und erneuert sich nur sehr langsam. Der Sauerstoff derselben wird zur Oxydation des Kohlenstoffes und Wasserstoffes verbraucht. Der Stickstoff bleibt übrig.

Was wird unter diesen Umständen aus dem Stickstoffe? Diese Frage fällt mit einer andern zusammen: was wird aus dem während des Ueberganges der indifferenten Pflanzenstoffe in Humin- und Ulminstoffe, in Geïnsäure, Quell- und Quellsatzsäure *frei* gewordenen Wasserstoffe?

Es ist bekannt, dass organische Körper, mit Luft abgeschlossen und einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, im Allgemeinen weit schneller verfaulen und schimmeln, als wenn die Luft erneut und erfrischt werden kann. Derselbe Fall hat in der Ackererde statt. Durch Versuche von Hermann *) soll bewiesen sein, dass beim Faulen nicht nur Sauerstoff, sondern auch Stickstoff condensirt wird. Diese Versuche selbst sind zu wenig genau, um daraus etwas schliessen zu können; aber wir haben im Grossen Erfahrungen genug, um zu der Ueberzeugung zu gelangen, dass Stickstoff aus der Luft condensirt werden und in Salpetersäure übergehen kann.

Zuerst kommen hier die natürlichen Salpetergruben in Betrachtung. Auf Ceylon giebt es nach John Davy 22 natürliche Höhlen, deren Wände aus Feldspath, kohlensaurer Magnesia und Kreide bestehen; in diesen feuchten Höhlen bildet sich, ohne den Zutritt von thierischen stickstoffhaltigen Substanzen, in der porösen Steinart Salpeter. In Spanien, Aegypten und Indien findet man eine ähnliche Salpeterbildung, aber in Erdschichten, welche einfach nur ausgelaugt werden und eine ansehnliche Menge Salpeter geben. An den Ufern der Seine sieht man Grotten, von la Roche-Guyon, Mousseau u. s. w., welche jährlich eine beträchtliche Menge Salpeter geben, und in sehr vielen Kellern sieht man an den Mauern eine Menge Salpeter sich bilden, besonders in solchen, worin die Luft lange eingeschlossen bleibt und nicht erneuert wird, zumal wenn eine kleine Menge thierischer Stoffe, thierischer Ausdünstungen, zugegen ist, aber eine Menge, welche wohl im Stande ist, die Salpeterbildung einzuleiten, aber nicht hinreicht, um alle Salpetersäure zu bilden, welche mit den Basen der Mauer verbunden ist.

Alle diese Salpeterbildung kann nur entweder zum grossen Theil oder ausschliesslich dem Stickstoffe der Luft zugeschrieben werden. Fügen wir noch hinzu, dass bei der künstlichen Salpeterbildung zuerst Ammoniak gebildet wird, es sei aus den stickstoffhaltigen thierischen Stoffen allein, oder aus diesen und dem Stickstoffe der Luft und dem Wasserstoffe der faulenden Körper zusammen, und dass dieses Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser und Salpetersäure oxydirt wird, welches

*) Dies. Journ. Bd. XXVII. S. 165.

Liebig und Kuhlmann sehr wahrscheinlich gemacht haben, dann muss auch in der von der Ackererde eingeschlossenen Luft eine ähnliche Veränderung stattfinden. Der stets bei der Faulung frei werdende Wasserstoff findet in der Ackererde Luft vor, um Ammoniak zu bilden, welches später zu Salpetersäure und Wasser oxydirt wird. Alle porösen Mineralien enthalten Ammoniak, welches aus der Atmosphäre condensirt sein soll. Aber wenn wir betrachten, dass die in Kellern eingeschlossene Luft Salpetersäure bildet und diese Salpetersäure ein Oxydationsproduct des Ammoniaks ist, so wird das in porösen Körpern gefundene Ammoniak vielmehr ein Product der Verbindung des Stickstoffes der Luft sein, eben so wie in den Ceylon'schen Salpetergruben.

Ob in der Ackererde durch Oxydation des Ammoniaks eine Salpeterbildung stattfindet, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Aber wahrscheinlich ist eine solche Oxydation zu Salpetersäure in der Ackererde nicht. Es sind nämlich immer hinlänglich Kohlenstoff abscheidende Substanzen zugegen, welche sich des Sauerstoffes der Luft bemächtigen, um Kohlensäure zu bilden, und dadurch die Oxydation des Ammoniaks zu Wasser und Salpetersäure verhindern. Im Uebrigen sind die Umstände in der Ackererde der Salpeterbildung günstig; Kalk, Magnesia und Kali, drei Basen, welche bei der Nitrification eine so wichtige Rolle spielen, findet man auch in dieser vor.

Dass auf diese Weise Quellsatzsäure aus der Humussäure entstehen kann, ist aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Humussäure wahrscheinlich (Band XXI. S. 360). Die Humussäure und Salpetersäure bilden nämlich $\frac{1}{5}$ quellsatzsaures Ammoniak, Ameisensäure und Oxalsäure, indem N_2 und O_{44} aus den Elementen der Salpetersäure aufgenommen werden. Eine eigentliche Nitrification kann also in der Ackererde nicht stattfinden, da, sowie aus dem mit Humussäure verbundenen Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft Salpetersäure gebildet wird, diese augenblicklich aus dem humussauren Ammoniak quellsatzsaures Ammoniak bilden wird, während zugleich anstatt der Ameisen- und Oxalsäure unter diesen Umständen Kohlensäure entstehen wird:

2 humussaures Ammoniak	$C_{80} H_{72} O_{30} N_4$
Sauerstoff	O_{76}
	$C_{80} H_{72} O_{106} N_4$

$\frac{2}{3}$ quellsatzsaures Ammoniak	$C_{48} H_{40} O_{26} N_4$
Kohlensäure	$C_{32} \quad O_{64}$
Wasser	$H_{32} O_{16}$
	$C_{80} H_{72} O_{106} N_4$.

Eine höhere Oxydation der Quellsatzsäure verändert diese in Quellsäure. Berzelius sah unter dem Einflusse der Salpetersäure die Quellsatzsäure sich in Quellsäure umwandeln. Bei der fortdauernden Einwirkung also des Sauerstoffes der Luft in einem verschlossenen Raume, bei der Gegenwart von faulenden Stoffen, ist es wahrscheinlich, dass das zur Salpeterbildung geneigte Ammoniak seinen Sauerstoff an die Quellsatzsäure abgiebt, um Quellsäure und Kohlensäure zu bilden.

$\frac{2}{3}$ quellsatzsaures Ammoniak	$C_{48} H_{40} N_4 O_{26}$
quellsaures Ammoniak	$C_{24} H_{40} N_4 O_{18}$
Kohlensäure	$C_{24} \quad O_{48}$
	$C_{48} H_{40} N_4 O_{66}$.

66 — 26 = 40 Aeq. Sauerstoff müssen also aus der Luft hinzutreten bei dieser Umwandlung.

Dass die Holzkohle, worin Pflanzen wachsen können, auf gleiche Weise auch Ammoniak aus Wasser und aus der abgeschlossenen Luft bilden könne, und dass hierdurch Quellsatzsäure und Quellsäure entstehen können, ist nach den Versuchen von Berzelius, welcher aus Salpetersäure und Holzkohle quellsatzsaures Ammoniak bereitet hat, sehr wahrscheinlich. Durch den Einfluss der Vegetation muss diese Veränderung befördert werden. Eine kleine Quantität Ammoniak, aus organischen Substanzen herrührend, aus den von den keimenden Pflanzen abgefallenen Cotyledonen, kann diesen Process zuerst einleiten, und darauf derselbe durch die eingeschlossene feuchte atmosphärische Luft fortgesetzt werden. Hieraus lassen sich die 2 Proc. Humusextract erklären, welche Büchner in der Holzkohle fand, die Lucas ein Jahr hindurch zum Pflanzenbau benutzt hatte.

Alle diese Verhältnisse verdienen näher geprüft zu werden. Es ist nicht genug, Ansichten aufzustellen, sondern man muss Versuche liefern, auf die man bauen kann. Der letzte Act also der Salpeterbildung in dem Ackerboden lässt aus dem ulminsau-

ren Ammoniak humussaures, aus diesem geïnsaures, aus diesem quellsatzsaures und aus diesem quellsaures Ammoniak entstehen. Dieses letztere bildet sich ohne allen Zweifel unter gewissen Umständen aus dem quellsatzsauren, so wie umgekehrt unter andern Umständen aus dem quellsauren Ammoniak quellsatzsaures gebildet wird.

Jedenfalls kann der Ammoniakgehalt der Atmosphäre nicht als die Quelle des Stickstoffes in dem unbedüngten Lande angesehen werden, und es muss deswegen auf die von uns mitgetheilte Weise, oder auf eine dieser ähnliche, der Stickstoff aus der Luft in der Ackererde condensirt werden.

Mit den hier beschriebenen Versuchen habe ich andere verbunden über das Ernährungsvermögen des ulmin-, humus-, geïn-, quellsatz- und quellsauren Ammoniaks für die Pflanzen, worauf ich später zurückkommen werde. Diese Stoffe sind in Wasser auflöslich; aber wer sie in den Pflanzen sucht, der vergisst, dass in den äussersten Wurzelgefässen die Stelle ist, wo die den Pflanzen dargebotenen Stoffe verarbeitet und zur Nahrung für die Pflanzen geschickt gemacht werden.

XLIX.

Ueber die Condensation des Stickstoffes aus der Atmosphäre in der Ackererde und über das Ernährungsvermögen der organischen Bestandtheile des Bodens für die Pflanzen.

Von

Mulder.

(Auszug a. d. *Scheikund. Onderzoek. II. Deel. S.* 163—193.)

In dem letzten Hefte der *Scheik. Onderz.* habe ich aufmerksam gemacht auf den Einfluss, welchen die organischen Bestandtheile der Ackererde auf das Wachsthum der Pflanzen haben können, und angeführt, dass, da sie vorhanden und in Wasser auflöslich sind, sie auch wirklich von den Pflanzen aufgenommen *werden* müssen. Die Versuche nun, welche ich in dieser Hin-

sicht, so wie über die Condensation des Stickstoffes der Atmosphäre, angestellt habe, werden hier in der Kürze mitgetheilt werden.

Condensation des Stickstoffes der Atmosphäre durch die Ackererde.

Es ist bewiesen worden, dass der Stickstoff zuerst mit Wasserstoff verbunden sein muss, wenn man eine Verbindung desselben mit Sauerstoff zu Stande bringen will; Kuhlmann*) hat diess schon 1838 angedeutet, und Liebig**) ist näher auf diesen Gegenstand eingegangen. An dieser Thatsache lässt sich nicht zweifeln: Die Ammoniakbildung geht der Salpeterbildung voraus. Aber auch die Ammoniakbildung rückwärts aus der Salpetersäure ist leicht nachzuweisen. Löst man Eisen oder Zink in verdünnter Salpetersäure auf, so kann man bei einem gewissen Grad der Verdünnung der Säure sogar auf einen Punct treffen, wobei kein Wasserstoff ausgetrieben wird, sondern salpetersaures Ammoniak gebildet wird. Wasser und die Salpetersäure werden zersetzt, die letztere in Stickstoff und Sauerstoff; der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoff Ammoniak, und der Sauerstoff des Wassers wie der der Salpetersäure oxydirt das Metall.

Eine ähnliche rückwärts gehende Verbindung des Stickstoffes zu Ammoniak erhält man, wenn Salpetersäure auf organische Stoffe, wie Zucker, Humussäure, Harz, Phloridzin und auf Kohle einwirkt; unter allen diesen Umständen wird oft quellsaures und immer quellsatzsaures Ammoniak gebildet***) und also aus der Salpetersäure Stickstoff abgeschieden, welcher sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbindet.

Die Pflanzen nun müssen ihren Stickstoff entweder aus dem Boden, oder aus der Atmosphäre, oder aus beiden entnehmen. In dem Boden ist er als Ammoniak mit Ulmin-, Humin-, Geïn-, Quellsatz- und Quellsäure verbunden; in der Atmosphäre ist eine kleine Menge Ammoniak vorhanden.

---

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXIX. S. 272.

**) Agricultur-Chemie.

***) Die Zusammensetzung der sogenannten künstlichen Gerbsäure ist hier untersucht worden und soll in einem folgenden Hefte mitgetheilt werden.

In so weit Ammoniak in dem Boden ist, mag es vom Dünger herrühren oder durch Regen hineingebracht worden sein, wird dieses zur Pflanzenernährung verbraucht. Aber auch der freie Stickstoff der Atmosphäre wird unter vielen Umständen zu Ammoniak condensirt.

Bringt man reine frische Eisenfeile in eine Flasche, befeuchtet sie mit ein wenig Wasser und hängt ein rothes Lakmuspapier hinein, so wird in der verschlossenen Flasche das rothe Lakmuspapier nach einigen Tagen blau. Der Wasserstoff verbindet sich also im *statu nascenti* mit dem Stickstoff der Atmosphäre zu Ammoniak.

In eine gläserne verschliessbare Flasche wurde am 10. Mai frisch ausgeglühtes Pulver von Holzkohle mit reinem Wasser heiss hineingebracht, so dass $\frac{7}{8}$ der Flasche mit atmosphärischer Luft angefüllt blieben. Am 1. August wurde die Holzkohle untersucht. Sie wurde mit reiner Kalilauge destillirt und gab bemerkbare Spuren von Ammoniak in dem Destillat. Das Wasser, womit die Kohle ausgewaschen wurde, blieb vollkommen farblos; quellsatzsaures Ammoniak war also unter diesen Umständen bei der Abwesenheit aller organischen Stoffe nicht gebildet.

Humussäure aus Zucker wurde mit ein wenig Wasser befeuchtet (beide frei von Ammoniak) und 6 Monate lang in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Die Substanz entwickelte darauf, mit Alkali übergossen, eine beträchtliche Menge von Ammoniak.

Auf dieselbe Weise wurde gut ausgeglühte Kohle den 10. Mai in eine gläserne Stöpselflasche heiss hineingebracht, dieselbe mit Kartoffelstärke und Wasser angefeuchtet und am 1. August das Ganze untersucht. Es hatte eine Gasentwickelung statt, denn beim Anrühren des Stöpsels wurde dieser aus dem Halse herausgeworfen. Das Gemenge hatte sehr deutlich den Geruch nach Käse. Ein Theil davon, mit Kali destillirt, gab reichliche Zeichen von Ammoniak in dem Destillat, weit mehr als die Kohle für sich allein. Hier hatte also eine stickstofffreie Substanz, die Stärke, mit Kohle in Berührung, die Bildung von Ammoniak veranlasst, wozu der Stickstoff ganz allein nur aus der Atmosphäre konnte entnommen sein. Mit Wasser abgewaschen, lief die *Flüssigkeit* farblos durch's Filter.

Arabisches Gummi, auf dieselbe Weise mit Kohle gemengt, ıb dasselbe Resultat; eben so reiner Rohrzucker und reiner lchzucker. Die Menge des aus dem letztern entwickelten Amɔniaks war ansehnlich.

Den 10. Mai wurde eine Auflösung von reinem Milchzucker reinem Wasser in eine gläserne Stöpselflasche gethan, so dass der Flasche mit atmosphärischer Luft gefüllt blieben. Ein ähnher Versuch wurde mit reinem Rohrzucker vorgenommen. ıch wenigen Tagen zeigten sich in beiden Schimmelpflanzen, ɘ besonders beim Milchzucker sich schnell vermehrten. Am August wurden dieselben aus der Auflösung herausgenommen d der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat auf nmoniak untersucht. Es enthielt eine beträchtliche Menge von.

Die ersten Versuche zeigen auf das Deutlichste, dass der ickstoff der Atmosphäre in einem völlig abgeschlossenen Raume, t einer porösen organischen und stickstofffreien Substanz und asser in Berührung, das Wasser der organischen Substanz zu rsetzen und Ammoniak zu bilden im Stande ist. Da nun die nstände, worin die Ackererde sich befindet, völlig dieselben ıd wie die, denen bei unsern Versuchen die Kohle (und Huıssäure) ausgesetzt war, so findet wirklich in der Ackererde ne unaufhörliche Ammoniakbildung aus dem Stickstoff der Atosphäre statt, und es erklärt sich daraus, auch bei der Abwesenɘit von allem von aussen zugeführten Ammoniak, der Stickoffgehalt der Ackererde, und eben so der Ursprung des Stickoffes in Pflanzen, welche auf unbedüngtem Boden wachsen.

Die Form der Schimmelpflanzen aus Milchzucker — aus ohrzucker bilden sich nicht viele — schliesst sich an die von ycoderma vini an; diese Pflanzen sollen andern wieder Platz achen, und wird der Versuch lange genug fortgesetzt, so soll ine Generation auf die andere folgen. Diese einfache Beobachıng lässt uns einen Blick werfen auf das mögliche Entstehen des flanzenreiches in den verschiedenen Perioden, welche die Erdnde durchlaufen hat, einen Blick werfen auf die mögliche Entiekelung von verschiedenen Formen, abhängig von den verchiedenen Umständen, unter welchen sie sich bilden.

Die Organisation bei Pflanzen der einfachsten Art besteht in er Bildung von Cellulose:

$C_{24} H_{42} O_{21}$

auf der einen Seite und von Proteïn $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$ auf der andern Seite. Diese beiden Stoffe sind für die Bildung der einfachsten Zellenpflanzen unentbehrlich. Mit Essigsäure ausgezogen, liefert die Pflanze des Milchzuckers eine Flüssigkeit, in welcher man mittelst Cyaneisenkalium deutlich Proteïn nachweisen kann.

Die Auflösung des Milchzuckers war bei diesem Versuche völlig klar geblieben, und in dieser klaren Auflösung bildeten sich die Pflanzen in grosser Menge; Gase wurden nicht dabei entwickelt. Die Cellulose entsteht also aus dem Milchzucker nothwendig auf folgende Weise:

Milchzucker	$C_{24} H_{48} O_{24}$
Cellulose	$C_{24} H_{42} O_{21}$
	$H_6\ O_3$.

Die Entstehung des mit der Cellulose verbundenen Proteïns lässt sich nicht mit Klarheit nachweisen.

Wenn wir $\frac{10}{6}$ Milchzucker nehmen, in Berührung mit dem Stickstoff der Atmosphäre, so wird die ganze Menge des Milchzuckers zur Proteïn-Bildung vielleicht auf folgende Weise verbraucht:

	C	H	N	O
$\frac{10}{6}$ Aeq. Milchzucker	40	80		40
5 Aeq. Stickstoff			10	
	40	80	10	40
1 Aeq. Proteïn	40	62	10	12
		18		28
9 Aeq. Wasser		18		9
Sauerstoff				19.

Dieser frei gewordene Sauerstoff wirkt natürlich auf den Milchzucker ein und oxydirt denselben; die Auflösung des Milchzuckers, worin die Pflanzen sich befinden, reagirt auch wirklich sauer und enthält Essigsäure; aber da diese eine dem Milchzucker entsprechende Anzahl von Atomen besitzt ($6 \times C_4 H_8 O_4$, oder wasserhaltiger Essigsäure, ist gleich Milchzucker $C_{24} H_{48} O_{24}$), so *erklärt diess* keineswegs, wozu der Sauerstoff verwandt wird.

Diese Versuche sind auf die einfachste Art sehr zu vervielfältigen. Alle Pflanzensäuren und viele sogenannte indifferente Stoffe liefern Schimmelpflanzen in grösserer oder geringerer Menge.

Vor Allem verdient die Stärke in dieser Hinsicht unsere Aufmerksamkeit. Stärke von Arrow root, in reinem Wasser in einer verschlossenen Flasche mit Luft aufbewahrt, wird sehr bald trübe und undurchscheinend und bildet einen weissen Niederschlag. Schimmel sah ich während $2\frac{1}{2}$ Monaten nicht *oben* entstehen, aber in Menge *in* der Masse selbst und darauf auch auf der Oberfläche. Nach De Saussure entsteht aus Stärke, welche an der Luft oder in verschlossenen Flaschen mit etwas Luft aufbewahrt wird, nach einigen Monaten ein Gemenge von Zucker, Gummi u. s. w. und, was hier besonders bemerkenswerth ist, eine Substanz, die er *Ligneux amylacé* nennt*). Diess Ligneux amylacé ist Cellulose, mit ein wenig Proteïn verbunden, eine Schimmelpflanze. De Saussure fand 4,4 bis zu 10,53 Proc. in der angewandten Stärke. Eben so habe ich in einer verschlossenen Flasche aus Kartoffelmehl, reinem Wasser und reiner atmosphärischer Luft während 2 Monaten Ligneux amylacé oder Schimmelpflanzen erhalten, welche sehr starke Spuren von Ammoniak lieferten.

Aus den Resultaten der angeführten Versuche können wir folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1) Dass aus stickstofffreien Substanzen aus meistens krystallisirten Stoffen, die aus C, H und O bestehen, unter dem Einfluss von Wasser und atmosphärischer Luft, organisirte Körper entstehen können, Zellenpflanzen, welche bei der trocknen Destillation eine ammoniakhaltige Flüssigkeit geben und den Stickstoff, den sie enthalten, also aus der Atmosphäre entnommen haben.

2) Dass dieser als Gas vorhandene Stickstoff direct zu Pflanzenstoffen verbunden werden kann, wenn es gleich wahrscheinlich ist, dass davon zuerst Ammoniak gebildet werde.

3) Dass die atmosphärische Luft, welche in der Ackererde vorhanden ist, also ohne besondere Zwischenverbindungen mittelst irgend eines andern Körpers, eben so ihren Stickstoff mit C,

*) Siehe Berzelius's Lehrbuch.

H und Ohaltigen Körpern zu Pflanzenzellen verbinden kann, wie diess in den mitgetheilten Versuchen der Fall gewesen ist.

Der Einfluss von andern Körpern auf die Condensation des Stickstoffes zu Ammoniak in dem Boden ist von grosser Bedeutung. Der Wasserstoff im *statu nascenti*, welcher aus den zersetzten organischen Substanzen frei wird, bindet den Stickstoff der Atmosphäre eben so, wie Eisenfeile und Wasser mit dem Stickstoff der Atmosphäre Ammoniak bilden.

In gläserne Gefässe wurde Pulver von Holzkohle mit $\frac{1}{100}$ Holzasche gethan. In das eine Gefäss wurde Ulminsäure, aus Zucker bereitet, hineingebracht; beide einer ammoniakfreien Atmosphäre ausgesetzt; in das erstere wurden braune, in das andere weisse Bohnen gebracht und mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser das Ganze angefeuchtet und feucht gehalten.

Die Entwickelung und das Wachsthum der Pflanzen war in beiden Gefässen ausserordentlich verschieden. Die Pflanzen, welche in der Ulminsäure sich befanden, vegetirten kräftig, die andern blieben sehr zurück. Nach 24 Tagen wurden sie herausgenommen, die Wurzeln mit Wasser gut von der Kohle befreit, darauf getrocknet und gewogen. Die zurückbleibende Kohle und die mit Humussäure vermengte Kohle gaben, mit Kali destillirt, eine beträchtliche Menge Ammoniak in dem Destillat.

Drei weisse Bohnen, bei 100° getrocknet, wogen 1,465; drei braune Bohnen 1,277; drei Pflanzen der braunen Bohnen, welche in Kohle allein und Asche gewachsen waren, wogen, bei 100° getrocknet, 1,772; drei von den weissen Bohnen in Kohle, Asche und Ulminsäure 4,167.

Hierdurch ist also — wir kommen gleich darauf zurück — das Ernährungsvermögen der Ulminsäure für die Pflanzen bewiesen. Die drei weissen und die drei braunen Bohnen wurden fein gerieben und eben so die Pflanzen von beiden. Der Aschegehalt war, wie folgt:

0,488 weisse Bohnen, bei 100° getrocknet, gaben 0,023 Asche.
0,633 der Pflanzen aus weissen Bohnen 0,053.
0,403 der braunen Bohnen 0,015.
0,605 der Pflanzen der letztern 0,055.

0,841, oder von Asche frei 0,803, der weissen Bohnen gaben:
120 CbC. Stickstoff vor d. Versuche bei 13,5° und 747 Mm.,
151 CbC. - nach - - 15,5° und 745,8 Mm.

1,017, oder ohne Asche 0,942, der Pflanzen der weissen Bohnen gaben:

[illegible]134 CbC. Stickstoff vor d. Versuche bei 14,5° und 745,8 Mm.,
[illegible]75,5 CbC. - nach - - 13° und 745,7 Mm.

0,830, oder ohne Asche 0,800, der braunen Bohnen:

[illegible]113 CbC. Stickstoff vor d. Versuche bei 12,3° und 752 Mm.,
[illegible]37 CbC. - nach - - 10° und 752 Mm.

1,010, ohne Asche 0,948, Pflanzen der braunen Bohnen:

[illegible]19,5 CbC. Stickstoff vor d. Versuche bei 11° und 747 Mm.,
[illegible]52 CbC. - nach - - 11,5° und 752 Mm.

Also haben wir:

	Weisse Bohnen.	Stickstoff.	Braune Bohnen.	Stickstoff.
Bohnen	1,465	50 CbC.	1,277	27 CbC.
Pflanzen	4,167	160 CbC.	1,772	54 CbC.

Drei weisse Bohnen also hatten, indem sie in Kohle und Ulminsäure und Asche zu Pflanzen wurden, mehr als die dreifache Menge Stickstoff aufgenommen. Drei braune Bohnen in Kohle gerade die doppelte Menge.

Auf welche Art die Würzelchen der Pflanzen die Condensation des Stickstoffes in der Kohle bewirken, wage ich nicht zu entscheiden; aber unzweifelhaft ist das Resultat und also auch der Schluss, dass die Atmosphäre, der indifferente Stickstoff derselben, den Stickstoff für die Pflanzen hergeben kann.

Hiermit glaube ich das, was ich schon in einer frühern Abhandlung behauptet habe, bestätigt zu haben, und meine es für bewiesen halten zu müssen, dass der Stickstoff der Atmosphäre, indem er Ammoniak bildet, mit dem Wasserstoff der humusbildenden stickstofffreien Körper die Entstehung der stickstoffhaltigen Substanzen in den Pflanzen, die in unbedüngtem Boden wachsen, veranlasst.

Ueber das Ernährungsvermögen der organischen Bestandtheile des Bodens für die Pflanzen.

Es ist eine schwierige Sache, zu untersuchen, ob die organischen Bestandtheile des Bodens als solche von den Pflanzen aufgenommen werden. Diese Schwierigkeit liegt hauptsächlich darin, dass man den Pflanzen, welche man der Untersuchung unterwirft, nicht gut dieselbe Quantität Nahrung darbieten kann, und man bei einer zu grossen oder zu kleinen Quantität nicht ver-

gleichbare Resultate erhält. Ich will hier ganz kurz die Resultate einiger in dieser Hinsicht angestellter Versuche mittheilen.

In einem unbewohnten, keinen Ausdünstungen ausgesetzten Gemache wurden neben einander einige Gläser gestellt, von gleicher Grösse, in die ersten 5 gut ausgewaschener grober Sand gethan, in alle folgenden ein Gemenge desselben Sandes mit 1 Proc. gewöhnlicher Holzasche, und, ausser bei der zweiten 5 Zahl, 5 Proc. eines Gemenges von verschiedenen Bestandtheilen des Bodens oder von Stoffen, welche zu untersuchen von Interesse war. Die Substanzen wurden mit reinem destillirtem Wasser angefeuchtet und feucht gehalten.

In jede Fünfzahl wurden gebracht:

1) Braune kleine Bohnen.
2) Weisse Bohnen.
3) Grüne Erbsen.
4) Gerste.
5) Hafer.

Nach einem Monate, von dem 16. Mai bis zu dem 16. Juni, wurde das Folgende als Resultat der Entwickelung der genannten Samen beobachtet.

1) *Sand und Regenwasser.*

Die Samen sehr sparsam aufgekommen, die Pflanzen kaum eine Hand breit hoch aufgewachsen; fast alle verwelkt.

2) *Sand, Asche und Regenwasser.*

1. nicht aufgekommen; 2. sehr sparsam; 3. ziemlich gut entwickelt; 4. sehr kümmerlich; 5. etwas besser, aber doch nur schwach.

3) *Sand, Asche, Ulminsäure aus Zucker und destillirtes Wasser.*

1. kümmerlich; 2. ziemlich gut; 3. sehr gut; 4. nicht aufgekommen; 5. sehr gut.

4) *Sand, Asche, quellsatzsaures Ammoniak aus Zucker und destillirtes Wasser.*

Keine von allen gediehen, ausser 5., und dieser auch nur sehr schlecht.

5) *Sand, Asche, humussaures Ammoniak aus Gartenerde (ammoniakalisches Humus-Extract) und destillirtes Wasser.*

Nicht aufgekommen.

6) *Sand*, *Asche*, *Humussäure aus Gartenerde und destillirtes Wasser.*

1. sehr schön aufgewachsen; 2. nicht aufgekommen; 3. unvollkommen entwickelt; 4. nicht aufgekommen; 5. ziemlich gut entwickelt.

7) *Sand*, *Asche*, *wässeriges Humusextract und destillirtes Wasser.*

1., 2., 3. und 5. nicht aufgekommen; 4. unvollkommen.

8) *Sand*, *Asche*, *ulminsaures Ammoniak aus Zucker und destillirtes Wasser.*

1., 2., 3. und 5. sehr schön entwickelt; 4. unvollkommen.

9) *Sand*, *Asche*, *humussaures Ammoniak aus Torf und destillirtes Wasser.*

1., 2., 3. und 5. sehr schön entwickelt; 4. nicht aufgekommen.

10) *Gewöhnliche Erde und destillirtes Wasser.*

Vollkommen gleich dem Resultate des letztern Versuches.

11) *Ausgeglühte*, *zu einem groben Pulver gestossene Holzkohle*, *Asche und destillirtes Wasser.*

Alle aufgekommen, aber weit weniger entwickelt als in den drei letzten Versuchen.

Wenn wir die Resultate dieser Versuche übersehen und von den Stoffen absehen, welche, es mag sein aus welcher Ursache es will, der Aufkeimung schädlich waren (Versuch 4 und 5), so scheint es:

a) Dass Regenwasser und atmosphärische Luft den Pflanzen nicht genügende Nahrung darbieten können; die unorganischen Stoffe fehlen.

b) Dass Regenwasser, Asche und atmosphärische Luft ebenfalls nicht genügend sind.

c) Dass das wässerige Humusextract zu wenig organische Substanz enthält, um den Pflanzen zu geben, was sie bedürfen.

d) Dass Ulminsäure aus Zucker wirklich dem Pflanzenwuchse zuträglich ist, obgleich sie keinen Stickstoff enthält.

e) Dass die Humussäure aus Gartenerde dem Pflanzenwuchse recht zuträglich ist.

f) Dass die Ammoniakverbindung dieser letztern, so wie der Säure aus dem Torfe, eine üppige Entwickelung der Pflanzen bewirken.

g) Dass endlich Holzkohle und Asche nicht so gut die Pflanzen gedeihen lassen als die Ackererde oder die in e) und f) genannten Substanzen.

Bei dieser einfachen Aufzählung der Resultate bleibe ich für jetzt stehen und werde in einer spätern Abhandlung mittheilen, in wiefern die bei diesen Versuchen angewandten Stoffe zersetzt, in wiefern sie unzersetzt den Pflanzen als Nahrung dargeboten werden.

L.

Ueber die chemische Beschaffenheit der Flachs- und Hanfpflanze, mit Rücksicht auf die Bedingungen ihres Wachsthums und ihrer Zurichtung.

Von

Robert Kane.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. No.* 157. *February* 1844. Aus den *Proceedings of the Royal Irish Academy.*)

Man hat gefunden, dass diejenigen Pflanzen, welche man mit der Absicht anbaut, sie später als Nahrungsmittel zu verwenden, dem Erdboden gewisse Bestandtheile, theils organischen, theils unorganischen Ursprungs, entziehen, welche der Pflanze oder gewissen Theilen derselben Eigenschaften verleihen, die sie zum Unterhalte des thierischen Organismus tauglich machen. So findet man als Bestandtheile von Pflanzen Stickstoff, Alkalien, phosphorsaure Salze etc., und der Werth der von einer gewissen Bodenfläche gelieferten Ernte ist im Allgemeinen den Stoffen proportional, welche die Früchte aufgenommen haben. Wenn daher durch Weizen, Hafer oder Kartoffeln der Boden erschöpft wird, so leidet der Landwirth nicht dadurch, denn er wird durch die demselben entzogenen Stoffe bezahlt und legt, wenn er diesen *Mangel* an Material durch frischen Dünger wieder ersetzt, nur

ein gewisses Capital an, von welchem er im nächsten Jahre wieder den Nutzen zieht.

Viele Pflanzen, welche nicht zu Nahrungsmitteln verwendet werden, deren man sich aber zu Luxusgegenständen bedient, oder welche man in den Künsten benutzt, befinden sich in ähnlicher Lage. Beim Anbaue von Indigo oder Tabak sucht man die grösstmögliche Entwickelung des Farbstoffes oder des narcotischen Principes zu erzielen. Zu diesem Zwecke müssen dem Boden Stoffe entzogen werden; die Entziehung derselben macht sich aber durch das Verkaufen der werthvollen Theile der Pflanzen wieder bezahlt. Es ist daher in solchen Fällen zur Erhaltung der Fruchtbarkeit des Bodens eine fortgesetzte Ergänzung des Materials, welches die Pflanzen aufnehmen, aus äusseren Quellen nöthig. Der Landwirth muss durch den Dünger die Stoffe ersetzen, welche er in den reifen Pflanzen zum Verkaufe bringt.

Dr. Kane erklärt hierauf, dass dieser Grundsatz auf gewisse Classen von Pflanzen zu beschränken sei, indem durch übereinstimmende Nachforschungen von Pflanzenphysiologen und Chemikern klar dargelegt sei, dass gewisse, für die gesammte Menschheit höchst wichtige Pflanzensubstanzen nicht durch der Erde entnommene Stoffe gebildet werden, sondern dass sie sich durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen aus Bestandtheilen der Atmosphäre erzeugen. Diese Classe Körper bezeichnete er als hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehend, verbunden mit Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse, worin sie Wasser bilden. Die Kohlensäure der Atmosphäre mit dem beständig darin enthaltenen Wasserdampfe liefert die Elemente des Zuckers, des Gummi's, des Stärkemehls und der Holzfaser, und der Sauerstoff der durch die Lebensthätigkeit der Pflanze entwickelten Kohlensäure bewirkt, wie bekannt, die Verbesserung der Luft, welche wir einathmen. Nehmen wir daher den Zucker oder die Holzfaser einer Pflanze, so haben wir einen Stoff, welcher in Bezug auf seine Bestandtheile unabhängig von dem Erdboden gebildet ist. Zu seiner Bildung verlangt derselbe eine in gesundem Wachsthume begriffene Pflanze, und damit die Pflanze sich in gesundem Wachsthume befinde, muss sie dem Erdboden verschiedene Stoffe entziehen, so dass die Ernte wirklich stark erschöpfend wirkt. Doch gehen diese Stoffe nicht in den Zucker oder die Faser ein, sie bleiben in anderen Theilen der Pflanze, und wenn, wie diess

in der Wirklichkeit gewöhnlich geschieht, der Zucker ode
Faser der werthvolle Theil der Frucht ist, so werden die
mente, welche seine Erzeugung kostspielig machen, wegge
fen und verderben; sie dienen in der Folge zu keinem nützli
Zwecke, obgleich nichts leichter wäre, als sie dazu zu verwe
Unter diesen Umständen befindet sich nach Dr. Kane gegen
tig die Cultur einer Pflanze, die für die landwirthschaftlich
dustrie Irlands von der höchsten Wichtigkeit ist, die des Flac
und eben so die einer anderen, welche, obgleich hier bis
noch nicht erbaut, doch mit Erfolg angebaut werden könnte
wie er glaubt, immer mit beträchtlichem Nutzen veredelt we
würde, des Hanfes. Im Flachs und Hanf ist der werthvolle
der Pflanze die Holzfaser; je reiner diese Faser ist, desto
wächst ihr Werth; dennoch enthält die reine Faser keinen
Erdboden entzogenen Bestandtheil. Es ist bekannt, dass sie
durch die Bestandtheile der Atmosphäre erzeugt wird. D
findet nach Dr. Kane das Aussaugen des Bodens durch Fl
und Hanf, welches, trotz des hohen Geldwerthes dieser Frü
die Landwirthe zurückschreckt, ihren Grund hauptsächlich in
chen Ursachen, welche durch Beobachtung der wahren Bedin
gen des Gedeihens der Pflanzen und ihrer Zusammenset
leicht vermieden werden können, so dass jene Faseren
wie Flachs und Hanf, statt die aussaugendsten und kostspielig
zu sein, die dem Lande am wenigsten nachtheiligen und mi
billigsten, welche gebaut werden können, sein würden.

Da die chemische Zusammensetzung dieser Pflanzen nie
untersucht worden ist, so unterzog sich Dr. Kane sowohl
Bestimmung ihrer organischen als ihrer unorganischen Best
theile und gelangte durch eine bedeutende Reihe Analy
deren Details in der Abhandlung gegeben sind, zu folge
Resultaten.

Zusammensetzung des bei 212° F. getrockneten Hanfstenge

Kohlenstoff	39,94
Wasserstoff	5,06
Sauerstoff	48,72
Stickstoff	1,74
Asche	4,54
	100,00.

sammensetzung von bei 212° getrockneten Hanfblättern:

Kohlenstoff	40,50
Wasserstoff	5,98
Stickstoff	1,82
Sauerstoff	29,70
Asche	22,00
	100,00.

ie Asche der Hanfpflanze fand er zusammengesetzt aus:

Kali	7,48
Natron	0,72
Kalk	42,05
Bittererde	4,88
Thonerde	0,37
Kieselerde	6,75
Phosphorsäure	3,22
Schwefelsäure	1,10
Chlor	1,53
Kohlensäure	31,90
	100,00.

e Faser von gehecheltem Hanf gab, bei 212° getrocknet, 1 Proc. Asche. Es ist nicht nöthig, ihre organische Zunsetzung aufzuführen, da sie identisch mit der der gewöhn- Holzfaser und daher wohl bekannt ist. Sie enthält daher Stickstoff.

e charakteristischen Bestandtheile der Hanfpflanze sind, ın sieht, Stickstoff und Kalk. An ihnen ist sie besonders und die Sorge des Landwirthes ist es, sie mit denselben ;h zu versehen.

enn der Hanf zur Abscheidung der faserigen Rinde vom ı Stamme geröstet wird, so löst das Wasser, wie bekannt, iedene Substanzen aus der Pflanze auf und erlangt dadurch sche Eigenschaften. Dr. Kane dampfte eine Quantität Hanfflüssigkeit bis zur Trockne ein und analysirte das so :ne Extract, um zu sehen, was das Rösten für eine Wir- ıuf die Pflanze hervorgebracht habe. Er fand die Zusamzung des bei 212° getrockneten Hanfextractes:

Kohlenstoff	28,28
Wasserstoff	4,16
Stickstoff	3,28
Sauerstoff	15,08
Asche	49,20
	100,00.

Schliessen wir die Asche aus, so bestand der organische Theil aus:

Kohlenstoff	55,66
Wasserstoff	8,21
Stickstoff	6,45
Sauerstoff	29,68
	100,00.

Die Zusammensetzung nähert sich der stickstoffhaltiger thierischer Substanzen und übertrifft den gewöhnlich käuflichen thierischen Dünger. Das Wasser, in welchem der Hanf geröstet wurde, enthält so den meisten Stickstoff der Pflanze und würde, über den Boden ausgegossen, demselben seine Fruchtbarkeit wiedererstatten.

Die Asche des Hanfextractes verdient eben so erwähnt zu werden, denn die Pflanze giebt beim Rösten dem Wasser hauptsächlich ihre löslichen Bestandtheile ab. Die Asche der Hanfblätter enthält in 22 nur 1,77 im Wasser lösliche Theile oder 8,05 Procent, während die Asche des Hanfextractes in 49,2, 29,70 im Wasser lösliche Theile oder 60,4 Proc. enthält. So werden fast alle alkalischen Bestandtheile der Asche durch das Wasser aufgelöst, während die erdigen Stoffe mit den übrigen Theilen des Stengels verbunden zurückbleiben.

Dr. Kane untersuchte hierauf den Stengel, wie er nach Behandlung der Faser durch Rösten und Schälen zurückbleibt. Bei 212° getrocknet, bestand der Hanfrückstand nun aus:

Kohlenstoff	56,80
Wasserstoff	6,48
Stickstoff	0,43
Sauerstoff	34,52
Asche	1,77
	100,00.

Die Asche enthält nur eine Spur Alkali, und man sieht, dass der Stickstoff fast verschwunden ist.

Aus diesen Untersuchungen geht klar hervor, dass der Hanf vermöge der Quantität Stickstoff, Phosphorsäure, Kali, Bittererde und Kalk, welche er der Erde entzieht, wie die Erfahrung zeigt, eine den Boden sehr aussaugende Frucht sein muss; da jedoch die so ausgezogenen Stoffe nicht in der werthvollen Faser, sondern im übrigen Stengel, der Spreu und dem Röstewasser gefunden werden, so kann man durch sie dem Boden zurückgeben, was ihm entzogen wurde, und in der That würde, wenn der Process der Zubereitung der Faser ohne irgend einen Verlust ausgeführt werden könnte, derselbe Stickstoff und die unorganischen Bestandtheile, wie diese chemischen Untersuchungen und physiologischen Forschungen zeigen, für eine Reihe auf einander folgender Hanfernten dienen können; die auf Kosten der Atmosphäre gebildete Faser allein wird verkauft und die Frucht dadurch vollkommen von jeder den Boden ausziehenden Eigenschaft befreit.

Die den Flachs betreffenden Untersuchungen des Dr. Kane waren genau von derselben Art als jene schon beim Hanf beschriebenen und haben ihn zu ähnlicher Folgerung in Bezug auf den praktischen Anbau dieser wichtigen Pflanze geführt. Die hauptsächlichen Resultate seiner Analysen sind folgende:

Flachsstengel, bei 212° getrocknet. Die Pflanze hatte ihre gewöhnliche Anzahl Blätter, die Samenkapseln waren jedoch noch nicht reif.

Kohlenstoff	38,72
Wasserstoff	7,33
Stickstoff	0,56
Sauerstoff	48,39
Asche	5,00
	100,00.

Hier zeigt sich eine grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Hanf- und der Flachspflanzen, obgleich sie sich in ihren Verwendungen so sehr gleichen. Der Hanf enthält eine grosse Menge Stickstoff, der Flachs sehr wenig. Der Hanf enthält mehr Sauerstoff, als mit dem Wasserstoffe Wasser bilden würde; Flachs enthält im Gegentheil ein Uebermaass Wasserstoff.

Die Verschiedenheit ist eben so bemerkbar in der Zusammensetzung der Asche.

Die Asche des Flachses besteht aus:

Kali	9,78
Natron	9,82
Kalk	12,33
Bittererde	7,79
Thonerde	6,08
Kieselerde	21,35
Phosphorsäure	10,84
Schwefelsäure	2,65
Chlor	2,41
Kohlensäure	16,95
	100,00.

Die grosse Menge Kalk, welche den Hanf charakterisirte, verschwindet hier, und die hauptsächliche Eigenschaft der Asche ist das Vorhandensein von Natron und Kali in gleichen Mengen, viel Bittererde und besonders der starke Antheil Phosphorsäure. Dr. Kane traf bei keiner Analyse von Pflanzenasche eine solche Menge Phosphorsäure an, und es ist daher wohl die ausserordentlich erschöpfende Kraft des Flachses leicht zu erklären.

Dr. Kane bemerkt, dass in dieser Flachsasche Kali, Natron, Schwefelsäure und Chlor in sehr einfacher Beziehung zu einander stehen und dass die oben gegebenen Zahlen genau mit denen von zwei Atomen Schwefelsäure, zwei Atomen Chlor, sechs Kali und neun Natron übereinstimmen, so dass, wenn alles Natron (in der Asche) als kohlensaures angenommen wird, das Kali sich gleichmässig zwischen Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure vertheilt. Dr. Kane vermuthet, dass dieses einfache Verhältniss wahrscheinlich zufällig ist, empfiehlt es aber der Aufmerksamkeit für künftige Analysen von Flachsasche anderer Gegenden.

Das Rösten des Flachses zum Loslösen des aus faseriger Rinde bestehenden Ueberzuges ist wie bei dem Hanfe mit Lösung gewisser Bestandtheile der Pflanze verbunden. Das Extract des Röstewassers wurde analysirt; es lieferte, bei 212° getrocknet:

Kohlenstoff	30,69
Wasserstoff	4,24
Stickstoff	2,24
Sauerstoff	20,82
Asche	42,01
	100,00.

Der organische Theil dieses Extractes bestand daher aus:

Kohlenstoff	52,93
Wasserstoff	7,31
Stickstoff	3,86
Sauerstoff	35,90
	100,00.

Der Stickstoff der Pflanze ist hierin wie bei dem Hanfe concentrirt, die Gesammtmenge des Stickstoffes ist aber nicht halb so gross. In der Asche des Extractes sind die löslichen alkalischen Stoffe, wie beim Hanfe, ebenfalls überwiegend. Die Asche der Pflanze lieferte 33,90 Proc. im Wasser lösliche Stoffe, während die Asche des Flachsrösteextractes 60 Proc. im Wasser lösliche Stoffe lieferte. Die Flachsröste ist daher an allen zur Production einer neuen Pflanzengeneration nöthigen Materialien reich, und Dr. Kane hält es für eine genügende Bestätigung der früher in seiner Abhandlung aufgestellten Ansichten, dass Landwirthe in vielen Fällen, wo sie den Boden mit Wasser, in welchem Flachs geröstet worden war, begossen hatten, dasselbe als einen sehr wirksamen Dünger befunden haben.

Nachdem die Flachsfaser aus dem Stengel entfernt worden war, wurde der Rückstand oder die Spreu folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

Kohlenstoff	50,34
Wasserstoff	7,33
Stickstoff	0,24
Sauerstoff	40,52
Asche	1,57
	100,00.

Dieser ist in der Zusammensetzung mit dem zurückbleibenden Hanfstengel immer identisch und deshalb zu derselben Verwendung geeignet. Bringt man ihn mit dem Röstewasser wieder in

den Boden, so muss er demselben alles das zurückgeben, was die Flachspflanze ihm vorher entnommen hatte, und da die werthvolle Faser durch die Atmosphäre hervorgebracht wurde, so dürfte die grosse Quelle von Ausgaben bei dem Anbau dieser Pflanze beseitigt sein.

Dr. Kane legte der Academie endlich einige Tabellen vor, in welchen er den durchschnittlichen Ertrag eines gesetzlichen Ackers Faserfrüchte und Futterfrüchte angenommen und mit den durch Sprengel's, Boussingault's und seine eigenen Analysen ergänzten Angaben die Gewichte der Materialien, welche dem Boden durch jede Frucht entzogen werden, verglichen hatte, wonach es schien, dass die Faserfrüchte gegenwärtig den Boden mehr aussaugten als die Futterfrüchte; während der Landwirth die Stoffe, welche die Futterfrüchte dem Boden entziehen, benutzt, werden die durch die Faserfrüchte dem Boden entnommenen Substanzen jetzt wirklich als unnütz und werthlos verworfen. Es ist daher, wie Dr. Kane meint, von vielem Interesse für die landwirthschaftliche Industrie Irlands, dass die vorher in dieser Abhandlung aufgestellten Aussichten auf Benutzung der Rückstände von der Zubereitung des Flachses und Hanfes durch praktische Leute probirt werden, da, wenn sie sich bestätigen sollten und jene Rückstände mit Erfolg zur Zubereitung und Zurichtung des Erdbodens für eine andere Ernte angewandt werden könnten, diese Faserpflanze praktisch ihrer erschöpfenden Eigenschaften beraubt und das grösste Hinderniss, welches ihrem ausgebreiteten Anbau in diesem Lande entgegensteht, beseitigt sein würde.

LI.
Ueber den Mannit und die Milchsäure.

Von

P. A. Favre.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Série*, *T. XI. Mai* 1844.)

Das gemeinschaftliche Vorkommen des Mannits in verschiedenen Ausscheidungen und im Safte gewisser Pflanzen, seine Bildung bei der schleimigen Gährung des Zuckers neben der Milch-

säure, machen seine Untersuchung zu einem wichtigen Gegenstande. Es war interessant, die verschiedenen Zersetzungsstadien zu beobachten, welche den Zucker in eine andere Gattung von Erzeugnissen überführten als die, welche die alkoholische Gährung liefert, und zu beobachten, bis wieweit diese Unähnlichkeit existirte. Auf der andern Seite schloss sich dieser Untersuchung die der Milchsäure an, welche sich mit dem Mannit zugleich bildet und sich von demselben als Hydrat nur dadurch unterscheidet, dass sie 1 Aequivalent Wasserstoff weniger enthält, welches man versuchen konnte dem Mannit zu entziehen, um ihn in Milchsäure zu verwandeln, die einzige organische Säure, welche, von der Einwirkung gewisser stickstoffhaltiger Substanzen auf neutrale vegetabilische Stoffe herrührend, eine Rolle in der Physiologie des Menschen spielt.

Das, was ich heute von den Beobachtungen, welche ich über diese beiden Körper gemacht habe, hier mittheile, ist in Bezug auf das, was noch zu thun bleibt, nur wenig. Ich hoffe indess dieselben nächstens in den Grenzen, welche ich mir gesetzt habe, vervollständigen zu können, und behalte mir daher vor, ein Ganzes daraus zu bilden.

Ich machte eine Analyse des Mannits; dieselbe wich von den früher gemachten nicht ab, und wenn ich sie hier gebe, so geschieht diess blos, um den Eingang in diese Arbeit zu bilden und um mich von der Reinheit der angewandten Substanz zu überzeugen.

Die Analyse gab mir folgende Zahlen*):

Kohlenstoff	39,24
Wasserstoff	7,80.

Die Berechnung giebt:

Kohlenstoff	39,56
Wasserstoff	7,69.

Ich bestimmte das Aequivalent des Mannits, indem ich ihn mit Bleioxyd verband und folgendermaassen behandelte: Es genügte, einer heissen Lösung von ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd eine concentrirte Mannitlösung zuzusetzen, und zwar so, dass ein Ueberschuss von Bleisalz vorhanden war. Zuerst bildet

*) Substanz = 0,615 { Wasser 0,434; Kohlensäure 0,886.

sich kein Niederschlag; nur beim Erkalten setzt sich ein solcher in Gestalt kleiner asbestartiger Flitter ab, welche man auf ein Filter bringt und sie mehrmals stark zwischen Fliesspapier auspresst. Bei allen diesen Operationen muss die Einwirkung der Kohlensäure der Luft vermieden werden. Das Filter wird über Kalk in den luftleeren Raum gebracht, um den Niederschlag leicht davon trennen zu können, und man unterwirft ihn alsdann zwei Tage der Austrocknung durch Schwefelsäure im luftleeren Raume. Dieser Niederschlag, welcher vollkommen weiss ist, wird einer Temperatur von 130° im luftleeren Raume ausgesetzt; er wird schwach gelb, aber keineswegs verändert. Es ist unmöglich, ihm seinen ganzen Wassergehalt zu entziehen; wenn man nicht diess letzte Mittel anwendet, so behält er hartnäckig ungefähr $\frac{1}{2}$ Aequivalent. Bei dieser Temperatur, welche das Wasser austreibt, sieht man es sich an den Wänden der Glasröhre da anlegen, wo die Bleiverbindung liegt. Man darf den Niederschlag auf dem Filter nicht auswaschen; ich werde später den Grund dafür angeben.

Analyse verschiedener Producte).*

	I.	II.	III.	IV.	V.
Bleioxyd	75,00	75,46	75,32	75,58	75,39
Kohlenstoff	-	-	12,19	-	12,12
Wasserstoff	-	-	1,70	-	1,67.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

$$2\,PbO,\ C_6\,H_5\,O_4;$$

diese giebt die Zahlen:

Bleioxyd	75,34
Kohlenstoff	12,16
Wasserstoff	1,69.

Der Mannit verliert daher, indem er sich mit Bleioxyd verbindet, 2 Aequivalente Wasser, $C_6\,H_7\,O_6 - 2\,HO = C_6\,H_5\,O_4$.

---

*) I. 0,340 Gr. Substanz gaben 0,255 Bleioxyd.
II. 0,432 - - - 0,326 -
III. { 0,543 - - - 0,409 -
0,854 - - - 0,382 Kohlensäure
und 0,131 Wasser. }
IV. 0,344 - - gaben 0,260 Bleioxyd.
V. { 0,559 - - - 0,421 -
1,341 - - - 0,596 Kohlensäure
und 0,202 Wasser. }

Die weiter oben angegebene Darstellungsweise des mannitsauren Bleioxyds ist nicht die einzige; man kann es noch erhalten, indem man eine Lösung von ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd, welche Mannit enthält, mit Alkohol fällt, den auf ein Filter gebrachten Niederschlag mit Alkohol auswäscht und ihn dann der schon oben angegebenen Behandlung unterwirft.

Analyse zweier solcher durch zwei verschiedene Behandlungen erhaltener Producte).*

	I.	II.
Bleioxyd	75,51	75,00
Kohlenstoff	12,04	-
Wasserstoff	1,58	-

Ich bemerkte weiter oben, dass man den Niederschlag nicht auswaschen dürfe; der Grund davon ist folgender: Alle diese vorher untersuchten Niederschläge lassen, wenn sie mit kochendem Wasser behandelt, auf ein Filter gebracht und mehrmals mit kochendem Wasser gewaschen werden, auf dem Filter ein weisses Pulver zurück, welches man wie die vorher untersuchten Producte trocknet. Diess ist ein basischeres Mannitsalz; es enthält 3 Aequivalente Bleioxyd auf 1 Aequivalent Mannit, welcher wie vorher 2 Aequivalente Wasser verloren hat. Was kochendes Wasser in diesem Falle bewirkt, das bewirkt kaltes Wasser ebenfalls, sobald der Niederschlag noch nicht getrocknet worden ist und dadurch nicht einen innigeren Zusammenhang erhalten hat.

*Analyse von dreien dieser durch verschiedene Bereitungen erhaltenen Mannitsalze**).*

	I.	II.	III.
Bleioxyd	81,88	82,45	81,80
Kohlenstoff	8,88	8,76	-
Wasserstoff	1,29	1,19	-

---

*) I. { 0,241 Gr. Substanz gaben 0,182 Bleioxyd.
0,743 - - - 0,328 Kohlensäure
und 0,106 Wasser. }
II. 0,478 - - gaben 0,3585 Bleioxyd.

**) I. { 0,345 Gr. Substanz gaben 0,2825 Bleioxyd.
1,442 - - - 0,470 Kohlensäure
und 0,1675 Wasser. }
II. { 0,513 - - gaben 0,423 Bleioxyd.
1,840 - - - 0,591 Kohlensäure
und 0,197 Wasser. }
III. 0,316 - - gaben 0,2585 Bleioxyd.

Die Zahlen führen zu folgender Formel:

$$3\,PbO,\ C_6\,H_5\,O_4,$$

welche folgende Zahlen giebt:

Bleioxyd	82,11
Kohlenstoff	8,83
Wasserstoff	1,22.

Das Wasser, in welchem man den Niederschlag kochen liess, um ihn in ein basischeres Mannitsalz umzuwandeln, setzt beim Erkalten einen weissen Niederschlag ab, welcher, auf ein Filter gebracht, ausgepresst und getrocknet, körnig und krystallinisch erscheint; bei 130° getrocknet und analysirt, gab er folgende Zahlen*):

	I.	II.	III.
Bleioxyd	75,49	75,29	74,93
Kohlenstoff	-	12,25	-
Wasserstoff	-	1,72	-

Diess ist die Zusammensetzung eines zweifach-basischen Mannitsalzes.

Endlich gab die Flüssigkeit, aus welcher sich dieser letztere Niederschlag abgesetzt hatte, im luftleeren Raume abgedampft und bei 130° getrocknet, 67,90**) Proc. Bleioxyd. Bei 130° getrocknet, analysirte ich diese Substanz; die Elemente des Mannits standen noch in demselben Verhältnisse $C_6\,H_5\,O_4$. Andere Niederschläge, welche aus dem in ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd, und zwar im Ueberschuss desselben, gelösten Mannit erhalten worden waren, haben in der Analyse auch Mengen Bleioxyd weit unter 75,34 gegeben.

Aus diesen Angaben folgere ich, dass der Mannit zwei Aequivalente Wasser verliert, indem er sich mit Bleioxyd verbindet; dass er mehr oder weniger basische Salze bilden kann; dass dasjenige, welches 1 Aequivalent Bleioxyd enthält, in Wasser sehr löslich ist; dass das mit 2 Aequivalenten, besonders in heissem essigsaurem ammoniakalischem Bleioxyd sehr löslich ist, wenig

---

*) I. 0,202 Gr. Substanz gaben 0,228 Bleioxyd.
0,251 - - - 0,189 -
II. 1,405 - - - 0,6315 Kohlensäure und 0,2175 Wasser.
III. 0,407 - - gaben 0,347 Bleioxyd.

**) 0,511 Gr. Substanz gaben 0,347 Bleioxyd.

jedoch in reinem Wasser, weil es, wenn dasselbe, nachdem es von allem anhängenden essigsauren Salze befreit, getrocknet und mit kochendem Wasser behandelt wurde, nur sehr wenig beim Erkalten absetzt; dass dieses Salz nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden darf, da es dasselbe verändert, indem es ein einfach-basisches Mannitsalz mit etwas Unzersetztem wegnimmt, um dreifach-basisches Mannitsalz zurückzulassen; dass beim Waschen dieses Salzes mit Alkohol dieser Uebelstand nicht eintritt; dass das dreifach-basische Mannitsalz unlöslich in Wasser ist, welches wahrscheinlich zur Bildung desselben folgendermaassen wirkt: $2\,(2\,PbO,\ C_6\,H_5\,O_4) = 3\,PbO,\ C_6\,H_5\,O_4 + PbO,\ C_6\,H_5\,O_4$. Da das letztere löslich ist, so geht es durch das Filter hindurch. Das einfach-basische Mannitsalz, welches nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden kann, enthält wahrscheinlich ebenfalls Mannit, welcher 2 Aequivalente Wasser verloren hat; sei es jedoch, dass man es erhält, wenn man das doppelt-basische Salz mit Wasser kocht, oder sei es, dass man es mit ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd in weit geringerer Menge als der angewandte Mannit fällt, es ist beständig mit doppelt-basischem Mannitsalze gemengt, was mir nicht gestattete, es anders zu untersuchen, als indem ich das Bleioxyd bestimmte und alsdann die organischen Bestandtheile, von denen ich nur das gegenseitige Verhältniss untersuchte.

Der aus diesen Verbindungen isolirte Mannit erscheint wieder in seiner ursprünglichen Beschaffenheit, er hat keine Veränderung erlitten.

Der Mannit löst andere Basen; es war mir jedoch bis jetzt nicht möglich, vollkommen bestimmte Producte zu erhalten, obgleich Basen, wie Kali, Baryt oder Kalk, wenn sie nicht sehr concentrirt sind, ihn gar nicht verändern, selbst wenn man sie damit kocht.

Der Mannit schmilzt bei 166° und erstarrt bei 162°, ohne an seinem Gewichte zu verlieren.

Silberoxyd wird vom Mannit sehr rasch zersetzt.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf den Mannit ist interessant. Es findet eine Verbindung dieser beiden Stoffe und die Bildung einer Säure statt, welche ich Mannitschwefelsäure nennen werde; sie wird folgendermaassen erhalten.

Es genügt, concentrirte Schwefelsäure auf den Mannit zu giessen. Es findet Erhitzung statt, und wenn er ganz rein war, so zeigt sich keine Färbung. Der Mannit löst sich bald vollkommen auf; man verdünnt die Flüssigkeit alsdann mit vielem Wasser und behandelt sie bis zu ihrer Neutralisation mit pulverisirter Kreide; hierauf bringt man das Ganze auf ein Filter; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält diese Säure in Verbindung mit Kalk und etwas schwefelsaurem Kalk. Dieselbe behandelt man so lange mit essigsaurem Baryt, als sich noch ein Niederschlag bildet, um die mit dem Mannit nicht verbundene Schwefelsäure zu entfernen. Verschiedenen Proben unterworfen, liefert sie folgende Resultate. Nachdem sie einige Augenblicke gekocht hat, trübt sie sich. Der Niederschlag ist schwefelsaurer Kalk. Alkohol giebt einen Niederschlag von mannitschwefelsaurem Kalke. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird sie sehr wenig, durch dreifach-basisches essigsaures Bleioxyd aber sehr stark gefällt. Diess letztere Salz habe ich mit viel Sorgfalt untersucht. Die Resultate von vier abgesondert für sich dargestellten Producten waren sehr übereinstimmend.

Um diesen Niederschlag vollkommen rein zu erhalten, muss man, nachdem man den mannitschwefelsauren Kalk durch dreifach-basisches essigsaures Bleioxyd, und zwar im Uebermaass, gefällt hat, was übrigens, wie ich mich überzeugt habe, nicht so besonders wichtig ist, den Niederschlag auf ein Filter bringen, ihn längere Zeit mit frisch abgekochtem destillirtem Wasser waschen, um ihn vollkommen vom essigsauren Bleioxyd zu befreien, ihn stark zwischen Fliesspapier auspressen und ihn, nachdem er vorläufig über Kalk getrocknet worden war, über Schwefelsäure in den luftleeren Raum bringen. Der so ausgetrocknete Niederschlag ist vollkommen weiss, unlöslich in Wasser, sehr löslich in schwach gesäuertem Wasser und zeigt in letzterem Falle keine Spur von Kohlensäure; ich überzeugte mich, dass er keine Essigsäure enthielt. Alle diese Vorsichtsmaassregeln waren nöthig, um die Menge Wasser zu erfahren, welche der Mannit verloren haben könnte. Diese Menge kann kaum anders ermittelt werden, als durch Bestimmung des Bleioxyds und der Schwefelsäure, da ein Unterschied von selbst 1 Aequivalent Wasser nur wenig Unterschied in den Mengen der organischen Bestandtheile *giebt.* Die verschiedenen mannitschwefelsauren Bleisalze wurden

llich einer Temperatur von 130° im luftleeren Raume ausgezt, wo sie eine leicht gelbliche Färbung erhielten.

	I*).	II.	III.	IV.
Bleioxyd und Schwefelsäure	88,11	88,17	87,74	87,85
Kohlenstoff	-	5,98	-	6,09
Wasserstoff	-	0,85	-	0,79
Schwefelsäure	-	13,30	13,89	12,91.

Diese Analysen geben die Formel:

$$4\,PbO,\ 2\,SO_3,\ C_6\,H_5\,O_4,$$

lche folgende Zahlen giebt:

Bleioxyd und Schwefelsäure	87,82
Kohlenstoff	6,01
Wasserstoff	0,83
Schwefelsäure	13,37.

Der Mannit verliert daher, wie in seiner Verbindung mit Bleiyd, 2 Aequivalente Wasser. Dieses Salz wird durch das Kochen cht schnell zerstört, denn das Product Nr. 1 gab, zu wiederlten Malen mit kochendem Wasser gewaschen, 88,52*) Bleiyd und Schwefelsäure. Die beginnende Zersetzung war daher och nicht weit vorgeschritten; später setzte dasselbe Product, it Salpetersäure aufgelöst, erst nachdem es einige Zeit gekocht tte, schwefelsaures Bleioxyd ab.

Um die Mannitschwefelsäure zu erhalten, braucht man nur annitschwefelsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zu behanln, die Flüssigkeit abzufiltriren und ohne Anwendung von ärme zu concentriren. Sie fällt Baryt- und Kalksalze nicht; genügt, sie kochen zu lassen, um Niederschläge zu erhalten.

Ich glaube hieraus schliessen zu können, dass das Aequivant des Mannits nicht verdoppelt zu werden braucht und $C_6\,H_7\,O_6$

*) I. 0,631 Gr. Substanz gaben 0,556 Bleioxyd und Schwefelsäure.

II. 0,812 - - - 0,716 - - -
und 0,3115 schwefelsauren Baryt;
2,013 - - gaben 0,4415 Kohlensäure
und 0,154 Wasser.

III. 0,502 - - gaben 0,4405 Bleioxyd und Schwefelsäure
und 0,203 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,712 - - gaben 0,6255 Bleioxyd und Schwefelsäure
und 0,2675 schwefelsauren Baryt;
1,901 - - gaben 0,4245 Kohlensäure
und 0,1355 Wasser.

**) 0,413 Gr. Substanz gaben 0,3655 Bleioxyd und Schwefelsäure.

bleiben muss; es ist diess die einfachste Formel, welche das Verhältniss der Elemente ausdrückt.

Einwirkung des wasserfreien Kalkes auf den Mannit; Destillation des milchsauren Kalkes.

Mit dem Achtfachen seines Gewichtes an wasserfreiem Kalke destillirt, zeigte der Mannit bei inniger Mengung mit demselben alle die von Frémy beobachteten Erscheinungen, welche der Zucker bei der Destillation mit derselben Base giebt. Die Vorlage enthält ein öliges gelbliches Product, welches auf dem zugleich gebildeten Wasser schwimmt. Es entwickelt sich bei der Einwirkung viel Wasserstoff. Das Wasser enthält kein Aceton; dieses ölige Product hat einen ätherartigen Geruch und ist in Alkohol und Aether löslich. Salzsäure löst es, ohne es zu verändern, auf; Schwefelsäure schwärzt es. Es besitzt bis dahin die Eigenschaften des Metacetons.

Der milchsaure Kalk verliert bei der Destillation zuerst eine grosse Menge Wasser; nachdem er in wässerigen Fluss gekommen ist, wird er wieder fest, lässt alsdann ein öliges Product, welches die Eigenschaften des vorhergehenden zeigt, und Wasser übergehen, gleichzeitig wird Kohlensäure frei. Die Einwirkung findet nicht augenblicklich wie die vorhergehende statt. Man muss ziemlich stark erhitzen, um die Zersetzung der in der Mitte befindlichen Theile zu vollenden, das Oel ist auch viel gefärbter; das Wasser enthält kein Aceton. Diese beiden Producte verschiedenen Ursprungs gaben, nachdem sie, jedes für sich, gereinigt worden waren, in der Analyse übereinstimmende Resultate. So gab die erste Portion, welche nur in geringer Menge bei ungefähr 84° überdestillirte, die Zahlen vom Metaceton. Die folgenden Partien, ohne Sieden zwischen 160 bis 180° erhalten, gaben constante Zahlen, jedoch einen höheren Kohlen- und Wasserstoffgehalt; der Ueberschuss lieferte eine Kohlenstoffverbindung mit Wasserstoff in dem Verhältnisse CH. Die Partien endlich, welche zwischen diesen beiden Puncten gesammelt wurden, geben Zahlen, welche sich denen des Metacetons sehr nähern, bis auf einen kleinen Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher jedoch geringer als in dem bei 160 bis 180° destillirten Producte ist und immer in dem Verhältnisse CH steht. Ich gebe hier drei dieser Analysen.

	I*).	II.	III.
Kohlenstoff	73,22	74,62	77,42
Wasserstoff	10,17	10,40	10,84.

Diese Analysen wurden oft wiederholt. Ich konnte bis jetzt eses Product nicht mehr reinigen, da ich davon stets nur eine ringe Menge besass. Das Mittel, durch welches mir es bis jetzt ı besten gelang, bestand darin, es über der Spirituslampe zu ıtilliren. Man erhält so viel mehr Metaceton, da eine schnelle ze Producte, welche bei sehr verschiedenen Temperaturen den, besser zu trennen scheint; dieses Mittel ist das, welches émy angewandt hat. Beseitigt man endlich die erste Partie, lche bei der Destillation im Oelbade bei 84° übergeht, und die, lche ihr unmittelbar folgt, so ist die Portion, welche ohne den zwischen 160 und 182° übergeht, wegen der Beständigt ihrer Zahlen, welches die von Nr. 3 sind, bemerkenswerth. ›hl zu verstehen, diese Producte waren vor ihrer Analyse :hmals destillirt worden, nachdem ich sie von dem Wasser, lches sie enthalten könnten, durch Zusammenstehen mit geıolzenem Chlorcalcium befreit hatte. Die Bildung des Metaons ist unter diesen Umständen wichtig zu bemerken, wenn n bedenkt, dass der Zucker, welcher unter ähnlichen Umstänı ausser diesen Producten Aceton giebt, unter gewissen Beıgungen sowohl Essigsäure, als Milchsäure und Mannit liefern ın.

Die Einwirkung, welche Metaceton liefert, kann man für die lchsäure in folgender Formel ausdrücken:

$$4 (C_6 H_6 O_6) = C_6 O_{12} + H_9 O_9 + 3 (C_6 H_5 O).$$

Für den Mannit, welcher während der Einwirkung Wasserff verliert, kann man die Formel auf dieselbe Art bilden.

Die Erzeugung des Kohlenstoffes wird sich leicht erklären ısen, wenn man 1 Aequivalent Wasser hinzuzieht:

$$3 (C_6 H_5 O) + HO = C_2 O_4 + C_{16} H_{16}.$$

*) I. 0,404 Gr. Substanz gaben 0,370 Wasser und 1,087 Kohlensäure.
II. 0,427 - - - 0,400 - - 1,169 -
III. 0,410 - - - 0,400 - - 1,164 -

LII.

Ueber das Nicotin.

Von

Melsens.

(*Annales de Chim. et de Phys. Décembre* 1843. *p.* 465.)

Vor Kurzem hat Zeise eine Untersuchung über die Bestandtheile des Tabakrauchs publicirt. Im Sommer 1841 beschäftigte ich mich mit derselben Frage; ich ging aber von einem andern Gesichtspuncte aus als der berühmte dänische Chemiker; ich kann jedoch kaum begreifen, wie ein so wichtiger Körper als das Nicotin, das sich in beträchtlicher Menge unter diesen Producten findet, seinem Scharfsinn entgehen konnte.

Ich ward auf die Untersuchung dieser Körper geführt sowohl durch die bedenklichen Symptome, welche sich bei Personen einstellen, die zum ersten Male rauchen, als auch durch den grossen Abscheu, welchen alle Thiere gegen den Geruch des Tabaks zeigen. Ich habe unter anderem bemerkt, dass einige Insecten in einer Atmosphäre von Tabaksrauch schnell scheintodt werden, und ich schreibe die Ursache davon dem Nicotin zu. Bei Anwendung der deutschen Pfeifen sammelt sich in dem Stiefel, mit welchem sie versehen sind, eine bräunliche scharfschmeckende Flüssigkeit an, die brenzlich und im höchsten Grade widerlich riecht; diese Flüssigkeit findet sich mit einem braunen dickflüssigen Oel gemengt. Einige Tropfen des wässrigen Theils in den Schnabel eines Vogels gebracht, führten augenblicklich den Tod herbei. Bei Wiederholung dieses Versuchs mit Flüssigkeiten, welche von den verschiedenen, in Belgien verbrauchten Tabaken herrührten, glaubte ich zu bemerken, dass die giftigen Eigenschaften je nach dem angewandten Tabake verschieden sind und zwar so, dass unter denselben Umständen bei der Verbrennung, die sogenannten *starken* Tabake viel kräftigere Producte liefern als die sogenannten *leichten*.

Stevens, Fabricant zu Löwen, hatte die Gefälligkeit, mich Blätter von rohem virginischem Tabak aussuchen zu lassen, den er zur Bereitung der stärksten Tabake anwendet; diese Blätter hatten ein fettiges Ansehen, braune Farbe und wurden ohne irgend eine Zurichtung zur Verbrennung genommen.

Ich zerschnitt sie gröblich und brachte die Stücken in eine sehr grosse, mit einer Woulf'schen Flasche verbundene Porcellanpfeife; ein an die Spitze angebrachtes Glasrohr führte die Producte der Verbrennung auf den Boden des Gefässes. Nachher wurden sie auf den Boden einer Flasche geleitet, welche ein wenig Wasser enthielt, hierauf in eine zweite, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure enthaltend; endlich in eine letzte, worin die Schwefelsäure nur mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war.

Dieses System stand in Verbindung mit einer grossen, mit Wasser gefüllten Tonne, welche durch den Ausfluss des Wassers einen Luftstrom durch den ganzen Apparat bewirkte. Es ist diess beinahe derselbe Apparat, dessen sich Zeise bei seinen Untersuchungen bediente.

Ich habe mich wenig mit den öligen theerartigen oder sauren Producten beschäftigt, mein Endzweck war hauptsächlich die Untersuchung des Nicotins. Zeise hat namentlich die Producte der Destillation in geschlossenen Gefässen untersucht und findet sie den bei der unvollkommenen Verbrennung in der Pfeife erhaltenen Producten analog. Es scheint mir indessen, dass zwischen diesen beiden Classen von Producten eine Verschiedenheit stattfindet, um so mehr, wenn man sieht, wie dieser geschickte Chemiker in dem einen Falle das Product verloren hat, welches mir das interessanteste scheint.

Der Rauch, welcher sich in den beiden ersten Flaschen des Apparates condensirt, setzt dort ein braungefärbtes alkalisches Wasser ab, von einem höchst ekelhaften Geruche; es braust mit Säuren auf und entwickelt Ammoniak durch Einwirkung von Basen.

Dieses Wasser ist durch eine beträchtliche Menge brenzlicher, öliger und theerartiger Producte verunreinigt, von weicher Consistenz und vollständig löslich in Alkohol. Der Rauch, welcher sich in den verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Apparaten condensirt, nimmt eine weit intensivere, fast schwarze Färbung an; die theerartigen Producte werden dort fester und fast harzig. Die Wirkung der Säure hebt den Geruch der flüchtigen ammoniakalischen Producte auf; auch ist er weit erträglicher als der in

der ersten Flasche. Ungeachtet der vier Flaschen füllen sich die letzten Leitungsröhren noch mit theerartigen Producten.

Die wässrige Flüssigkeit der ersten Flasche besitzt heftige giftige Eigenschaften. In der That, diejenige, welche ich bei meinen Versuchen sammelte, tödtete einen Hund fast augenblicklich bei einer Dosis von einem halben Esslöffel.

Der Versuch wurde im Rathhause von Löwen gemacht, im Juli 1841, in Gegenwart des Doctor Malcorps, des Hrn. Professor Vrancken und mehrerer anderer Personen.

Die Beobachtung, welche der Doctor Malcorps an den Hunden machte, hat folgende Resultate ergeben: „Das Maul und der Schlund waren im normalen Zustande. Der durch das Gift stark zusammengezogene Magen zeigte einige röthliche und bräunliche Flecken. Die sehr leichten Lungen waren zusammengefallen und nicht mit Blut injicirt. Das Herz war stark ausgedehnt durch schwarzes Blut, welches theils in flüssigem theils unvollständig coagulirtem Zustande war. Die grossen Gefässe enthielten ebenfalls viel schwarzes, nicht coagulirtes Blut. Das Gehirn war eher frei von Blut als damit erfüllt. Die Eingeweide boten nichts Besonderes dar."

Bei meiner Rückkehr nach Paris im Jahre 1842 nahm ich die chemische Untersuchung dieser Flüssigkeit wieder vor, als Herr Barral eine Note über die Bereitung des Nicotins veröffentlichte (*Comptes rendus T. XIV. p.* 224., dies. Journ. Bd. XXVI. S. 49), welches er im Zustande der Reinheit erhalten hatte. Herr Ortigosa seinerseits hatte einige Analysen der Nicotinsalze veröffentlicht, ohne die Base selbst isolirt und rein zu erhalten.

Folgendes ist das von mir angewandte Verfahren, indem ich mich bei meinen Operationen nach Barral's Angaben richtete.

Die bei der Condensation des Tabaksrauches erhaltenen Producte wurden mit einer Säure behandelt und filtrirt, um die theerartigen Substanzen davon zu trennen. Die filtrirte und mit Kalkmilch behandelte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen; das alkalische Wasser, welches man erhält, durch einen kleinen Ueberschuss von Säure neutralisirt und abgedampft, setzte während des Abdampfens bräunliche Theerflocken ab, die man ab-

sonderte, und die braungefärbte Flüssigkeit wurde mit Kalihydrat behandelt, welches viel Ammoniak daraus entwickelte und einen öligen Körper ausschied, welcher auf der Kalilösung schwamm. Alsdann digerirte ich das Ganze mit Aether, welcher den öligen Theil auflöste; der abgegossene Aether wurde alsdann bei einer niedrigen Temperatur abgedampft.

Der Rückstand bei der Verdampfung wurde mit Kalk in eine Retorte gebracht und zweimal in einem Strome von Wasserstoffgas destillirt, mit den von Barral angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

Ich erhielt so dreissig Grammen einer ungefärbten Flüssigkeit, welche fast ganz die chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzt, die Barral dem Nicotin beilegt. Ein Tropfen davon, in den Schlund eines Hundes gebracht, tödtete ihn in zwei oder drei Minuten.

Die Analyse des auf die Weise erhaltenen Productes gab mir Zahlen, die sich denen des Herrn Barral sehr näherten; Kohlenstoff und Wasserstoff waren etwas weniger. Ich unterwarf es einer neuen Art der Reinigung, indem ich es in der Kälte mit einigen Stückchen Kalium in Berührung brachte; es bräunt sich stark und ein Theil Kalium oxydirte sich; nach einiger Zeit und nach dem Erwärmen sieht man das Kalium schmelzen und seinen metallischen Glanz vollkommen beibehalten. Man giesst die braune Flüssigkeit ab und destillirt sie schnell bei freiem Feuer in einem Wasserstoffstrome über kaustischen Baryt, indem man die erste und letzte Portion entfernt.

Die Analyse des auf diese Art erhaltenen Nicotins ergab folgende Resultate:

0,448 Grm. Substanz haben gegeben:
0,357 Wasser, oder H = 8,8 Proc.
1,220 Kohlensäure, oder C = 74,3

0,512 Grm. Substanz gaben 76 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei der Temperatur von 11° und dem Barometerstande von 0,751 Mm., oder N = 17,3 Proc.

Die diesen Zahlen am meisten entsprechende Formel ist:

$$C_{10} H_{14} N_2;$$

sie giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10} =	750,0	74,1	74,3
H_{14} =	87,5	8,6	8,8
N_2 =	175,0	17,3	17,3
	1012,5	100,0	100,4.

Sie weicht von der Formel der Herren Barral und Ortigosa nur um ein Aequivalent Wasserstoff ab.

Die Formel, welche ich hier gebe, scheint mir wahrscheinlicher als die der genannten Herren. In der Analyse des Hrn. Barral ist der durch den Versuch gefundene Wasserstoff geringer als der, den die Rechnung ergiebt; die unvermeidlichen Fehler der Analyse pflegen nicht in dieser Weise zu fallen.

Die von mir vorgeschlagene Formel zeigt einen interessanten Zusammenhang zwischen Nicotin und Anilin. Die für das Anilin aufgestellte Formel ist:

$$C_{12}\ N_{14}\ N_2.$$

Sie differirt von der für das Nicotin vorgeschlagenen nur um zwei Aequivalente Kohlenstoff, die sie weniger enthält, und diess scheint um so interessanter, als Dr. A. W. Hoffmann kürzlich die Existenz des Anilins in den Destillationsproducten der Steinkohle nachgewiesen hat. Es würde interessant sein, zu versuchen, das Nicotin künstlich durch Oxydation des Anilins hervorzubringen. Diese Base wird durch Einwirkung oxydirender Körper zersetzt; wenn man demnach das Product eines Versuchs dieser Art mit Kali behandelt, so ist der Geruch des Anilins verschwunden und wird durch einen vollkommen erkennbaren Geruch nach Nicotin ersetzt; aber man begreift wohl, dass diese Charaktere nicht genügen, um die Umwandlung des Anilins in Nicotin zu bestätigen, indem der Geruch dieser Producte sich sehr leicht unter verschiedenen Einflüssen modificirt. Ich hatte für den Augenblick zu wenig Anilin zu meiner Disposition.

So wie sich übrigens das Anilin durch Zersetzung gewisser stickstoffhaltiger Producte der Steinkohle erzeugt, so erzeugt sich wahrscheinlich auch das Nicotin bei der unvollständigen Verbrennung und theilweisen Destillation des Tabaks in einer Pfeife vermittelst besonderer stickstoffhaltiger Substanzen oder einer der Anthranilsäure entsprechenden Säure.

Man weiss, dass die Tabaksblätter eine gewisse Gährung erleiden, bei welcher sich das Nicotin auf Kosten noch nicht untersuchter Stoffe erzeugt; ich bin sehr geneigt, zu glauben, dass in der Pfeife eine analoge Wirkung der Gährung stattfindet. Denn während Barral nur 16 Grammen reines Nicotin gewann, bei Anwendung von 20 Kilogrammen Tabak, so erhielt ich ungefähr 30 Grammen, als ich mit ungefähr 4,5 Kilogrammen arbeitete.

Ich glaube, dass die Analogie der Bildung des Nicotins und des Anilins dieser Hypothese einige Wahrscheinlichkeit giebt. Ich gedenke übrigens mich ferner mit dieser Frage zu beschäftigen.

Noch habe ich einige Worte über die Natur der theerartigen Producte des Tabaksrauchs zu erwähnen. Wenn man sie mit vielem Wasser in eine Retorte bringt und destillirt, so geht anfangs ein leichtes, braungefärbtes Oel über, von einem eigenthümlichen, scharfen, brenzlichen Geruche, und in der Retorte bleibt ein fast schwarzes, in Alkohol lösliches, pechartiges Product zurück, welches ich noch nicht näher untersucht habe.

Die ölige Substanz, welche in grosser Menge mit dem Wasser übergeht, ist ein bräunliches Oel, leichter als Wasser, welches, mit Chlorcalcium behandelt und alsdann destillirt, regelmässig bei 140 Grad anfängt zu sieden; die Temperatur erhöht sich bald bis 200 Grad und steigt nach und nach über 300 Grad.

Die Flüssigkeit geht anfänglich leicht gelbgefärbt über und wird hellgrün, je nachdem die Temperatur steigt; sie verliert etwas von ihrem ursprünglichen Geruche und färbt sich nach einiger Zeit stark braun.

Ich bedaure, eine so unvollständige Note veröffentlichen zu müssen, da ich mir vorgenommen hatte, die Abhandlung des Hrn. Barral über das Nicotin abzuwarten; allein ich konnte das Vorhandensein einer so beträchtlichen Menge von Nicotin in den Producten des Tabaksrauchs nicht mit Stillschweigen übergehen, da dieses Vorkommen von einem sehr geschickten Chemiker unbeachtet blieb.

LIII.

Ueber einige wasserhaltige Talksilicate.

Von

Dr. Schweizer in Zürich.

Vor einiger Zeit erhielt ich von Hrn. Dr. Fröbel mehrere Talksilicate aus dem Wallis zur Untersuchung, die ihren äusseren Eigenschaften nach sich wesentlich von den bekannten Arten dieser Classe von Mineralien unterscheiden, hingegen eine nahe Beziehung zu einander vermuthen liessen. Hr. Prof. Erdmann überliess mir ein Mineral aus dem Zillerthale, das ebenfalls zu dieser Reihe gehört und dessen Untersuchung ich daher hier anknüpfe.

Die Analysen dieser Mineralien gaben das Resultat, dass letztere bei verschiedenem äusseren Ansehen doch eine nahe Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung zeigen und in einem bestimmten Verhältniss zum Serpentin stehen, aus welchem sie ohne Zweifel sämmtlich entstanden sind. Sie sind keine verschiedenen bestimmten Species, sondern blos Uebergänge, die sich in der Zusammensetzung vereinigen, in den übrigen Eigenschaften aber mehr oder weniger variiren.

Die Zahl der untersuchten Stoffe ist 6, es giebt jedoch noch eine grössere Anzahl von ähnlichen noch nicht untersuchten Stoffen, welche ebenfalls hierher gehören mögen. Zur Unterscheidung will ich die verschiedenen Substanzen mit den Buchstaben A, B, C, D, E, F bezeichnen und zur besseren Vergleichung zuerst die mineralogischen Charaktere, hernach die Analysen zusammenstellen.

Die beiden Mineralien A und B zeigen so viel Eigenthümliches in ihren äusseren Eigenschaften, dass Hr. Dav. Friedr. Wiser mir die Bitte gewährte, eine genaue Untersuchung in dieser Beziehung vorzunehmen, deren Resultate ich hier mittheile.

A. *Vom Findelgletscher bei Zermatt.*

Derbe Massen mit breit- und krummstrahliger Zusammensetzung. Bruch nicht wahrnehmbar. Ritzt Talk und wird von Kalkspath geritzt, besitzt also ungefähr die Härte des Gipsspathes. Milde, lässt sich mit dem Messer zu Spänen schneiden. Spec. Gew. 2,547.

Durchscheinend, in ganz dünnen Stücken halbdurchsichtig. Farbe gelblich-grün. Unvollkommener Fettglanz. Strichpulver von lichterer Farbe als das ungeritzte Mineral. Nicht an der Zunge hängend. Sehr fein und etwas fettig anzufühlen.

Bildet Gänge in Hornblendegesteinen und umschliesst Massen von Kalkspath und Magneteisen, letzteres theils in grösseren Knollen, theils feinkörnig.

B. *Vom Monte Rosa, Zermatt.*

In derben Massen. Keine Spaltungsrichtung zeigend. Bruch flachmuschlig. Ritzt Gips und wird von Flussspath geritzt, besitzt also ungefähr die Härte des Kalkspathes. Nicht leicht zersprengbar. Milde. Spec. Gew. 2,548—2,553.

An den Kanten durchscheinend. Auf frischem Bruche lichtschwefelgelb, in's Grüne stechend. Schwacher und unvollkommener Fettglanz. Strichpulver von lichterer Farbe als das ungeritzte Mineral. Sehr stark an der Zunge hängend, fettig aber fein anzufühlen. (Wiser.)

C. *Vom Col de Bréona (Serpentingipfel Ate Chonire) zwischen Val d'Erin und Val d'Annivier im Wallis.*

Krummschiefrige Massen, in's Krumm- und Verworren-Faserige übergehend. Auf der Oberfläche bisweilen geflossen. Nur in kleinen faserigen Blättchen theilbar. Auf der Oberfläche Glasglanz, auf den Bruchflächen matt. In dünnen Blättchen halbdurchsichtig. Farbe lauchgrün.

D. *Vom Serpentingipfel Ate Chonire zwischen Bréona und Chombaira.*

Beinahe dichte Massen mit Zeichen von schaliger und faseriger Zusammensetzung, in Form von fortlaufenden horizontalen und verticalen Streifungen. Keine bestimmte Spaltungsrichtung wahrnehmbar; bricht aber hauptsächlich nach verticaler Richtung in kantigen Stücken. Sehr wenig glänzend. In sehr dünnen Stücken durchsichtig. Farbe schwärzlich-grün.

E. *Von Zermatt.*

Krummschiefrige Massen. Sehr leicht spaltbar bis zu den dünnsten Blättchen, jedoch letztere nur von geringer Ausdehnung. In dünnen Stücken halbdurchsichtig, in ganz dünnen

Blättchen durchsichtig. Fettglanz. Bei auffallendem Lichte bläulich-grün, bei durchfallendem lauchgrün. Lässt sich in verticaler Richtung mit dem Messer schneiden. Strichpulver weiss. Hat überhaupt viele Aehnlichkeit mit dem Antigorit.

F. *Von Zem (?) im Zillerthale in Tyrol.*

Derbe Massen mit strahlig-faseriger Zusammensetzung. Leicht theilbar. Milde. In dünnen Stücken halbdurchsichtig, in ganz dünnen Theilen durchsichtig. Auf der Oberfläche Fettglanz, auf den Spaltungsflächen unvollkommener Seidenglanz. Farbe berggrün.

Hr. Wiser untersuchte das Löthrohrverhalten von A und B und fand, dass dasselbe bei beiden Stoffen genau dasselbe ist. Aus der Zusammensetzung der übrigen Substanzen lässt sich schliessen, dass sie ebenfalls in dieser Beziehung mit A und B nahe übereinstimmen; es wird daher genügen, wenn ich das Verhalten vor dem Löthrohre von A etwas genauer angebe.

Im Kolben Wasser gebend, das nicht sauer reagirt, und sich schwärzend. Bei fortgesetztem Glühen verschwindet die schwarze Färbung wieder stellenweise und die Probe bekommt ein geflecktes Ansehen.

In der Platinzange schmelzen vor dem Löthrohre bei gutem Feuer ganz feine Splitter zu schmuzig-gelblichem Email. In Borax mit augenblicklichem Brausen etwas langsam, aber vollständig lösbar zu klarem, schwach von Eisen gefärbtem Glase. In Phosphorsalz mit ziemlich starkem, aber sehr schnell vorübergehendem Brausen schwierig und nur theilweise lösbar zu klarem, schwach von Eisen gefärbtem Glase, welches ein bedeutendes Kieselskelett umschliesst und beim Erkalten trübe wird.

Mit Soda auf Kohle unter Brausen nur schwierig zu einer emailartigen Masse schmelzend, die zuerst gelblich-weiss erscheint, bei fortgesetztem Blasen aber graulich-weiss und glasartig wird.

Die Proben wurden zu den Flussmitteln nicht in Pulverform, sondern in kleinen Stücken zugefügt.

Die gepulverte Probe giebt mit Soda auf Kohle, selbst unter Zusatz von Salpeter, keine deutliche Manganreaction. Die gepulverte Kohle mit Kobaltsolution befeuchtet und in der Platinzange *stark* geglüht, wird an den Kanten pfirsichblüthroth. (Wiser.)

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure zerlegt diese Mineralien schwierig und unvollständig, hingegen werden dieselben ch Schwefelsäure sehr rasch und, wenn die Substanz gehörig kleinert ist, vollständig zerlegt; die Kieselerde scheidet sich vöhnlich gallertartig aus.

Da in sämmtlichen Verbindungen keine Spur von Kalk vorden ist, so wurde dieses Verhalten zu der Schwefelsäure zum fschliessen für die Analyse benutzt. Die Talkerde wurde theils schwefelsaure Talkerde, theils aus der Auflösung durch kohsaures Kali oder phosphorsaures Natron bestimmt.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

	A.	B.	C.
Kieselerde	43,60	43,66	44,22
Talkerde	40,46	41,12	37,14
Eisenoxydul	2,09	1,96	5,44
Wasser	14,73	13,57	12,43
Thonerde	—	0,64	1,10
	100,88	100,95	100,33

	D.	E.	F.
Kieselerde	44,22	43,78	41,69 *)
Talkerde	36,41	28,21	40,33
Eisenoxydul	4,90	10,87	2,07
Wasser	13,11	14,60	12,82
Thonerde	1,36	2,24	1,56
	100,00	99,70	98,47.

Sauerstoffgehalt:

	A.		B.		C.	
Kieselerde	22,62		22,68		22,98	
Talkerde	15,63	16,10	15,92	16,37	14,38	15,62
Eisenoxydul	0,47		0,45		1,24	
Wasser	13,09		12,06		11,05	

	D.		E.		F.	
Kieselerde	22,98		22,75		21,66	
Talkerde	14,09	15,21	10,92	13,39	15,61	16,08
Eisenoxydul	1,12		2,47		0,47	
Wasser	11,66		12,98		11,40.	

*) Beim Glühen ging etwas Kieselerde verloren.

Betrachtet man die Analysen nach ihrem Sauerstoffgehalte, so sieht man, dass sie sehr nahe übereinstimmen, mit Ausnahme von E; es besitzen also A, B, C, D, F jedenfalls die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung, während E etwas abweicht.

Die absolute Quantität der vicariirenden Bestandtheile, Talkerde und Eisenoxydul, ist in A, B und F beinahe die gleiche, eben so findet diess zwischen C und D statt; daher wohl auch in einigen äusseren Eigenschaften, z. B. der Farbe, sich A, B, F eben so gleichen wie C und D.

Da sich in den Analysen von A, B, C, D, F der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen und des Wassers ziemlich genau wie 6 : 4 : 3 verhält, so kann für alle diese Substanzen die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}_2 + \dot{M}g\,\dot{H}_3 \text{ aufgestellt werden.}$$

Diess ist die von v. Kobell für den schillernden Asbest von Reichenstein (Chrysotil) aufgestellte Formel, und in der That findet man auch eine sehr genaue Uebereinstimmung zwischen den Analysen von A und B und derjenigen des Chrysotils.

In der Analyse von E verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen und des Wassers annähernd wie 6 : 3 : 3, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}_2 + \dot{H}_3$.

Die Substanz unterscheidet sich also von den andern dadurch, dass sie das Atom Talkerde weniger enthält, welches in den letztern im Hydratzustande enthalten ist.

Allen diesen Verbindungen liegt das Silicat $\dot{M}g_3\,\dddot{Si}_2$ zu Grunde wie im Serpentin, und verdoppelt man die Formel $\dot{M}g_3\,\dddot{Si}_2 + \dot{M}g\,\dot{H}_3 = \dot{M}g_8, \dddot{Si}_4, \dot{H}_6$, so findet man, dass die Mineralien, deren Zusammensetzung dieselbe ausdrückt, sich von dem Serpentin $\dot{M}g_9\,\dddot{Si}_4\,\dot{H}_6$ durch einen geringeren Gehalt von $\frac{1}{2}$ At. Talkerde unterscheiden. Da dieselben nun gewöhnlich in der Nähe von grösseren Massen von Serpentin vorkommen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie aus letzterem einfach durch Hinwegführung einer gewissen Quantität von Talkerde entstanden sind.

Diess gilt natürlich auch von der Verbindung E und ohne Zweifel von den übrigen gewässerten Talksilicaten, welche $\dot{M}g_3\,\dddot{Si}_2$ enthalten, wie z. B. dem Antigorit, Pikrosmin etc.

Zum Schlusse will ich einige dieser Silicate, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung am nächsten stehen, zusammenstellen:

Pikrosmin (Brz.)	$\dot{M}g_3 \dddot{S}i_2 + \dot{H}$.
Pikrophyll	$\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\} \dddot{S}i_2 + \dot{H}_2$.
Verbindung E	$\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\} \dddot{S}i_2 + \dot{H}_3$.
Antigorit	$\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\} \dddot{S}i_2 + \dot{M}g\,\dot{H}$.
Serpentin	$2\,\dot{M}g_3 \dddot{S}i_2 + 3\,\dot{M}g\,\dot{H}_2$.
Chrysotil und A, B, C, D, F	$\left.\begin{matrix}\dot{M}g\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\} \dddot{S}i_2 + \dot{M}g\,\dot{H}_3$.

LIV.

Ueber die Erscheinungen beim Glühen des Chromoxydhydrats.

Von

Krüger.

(A. d. Ber. d. Berliner Academie.)

Es ist bekannt, dass das Hydrat des Chromoxyds ($\overline{\dddot{C}}r$), in einem Platintiegel bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, sein Wasser verliert, dabei eine starke Feuererscheinung zeigt und dann seine Auflöslichkeit in verdünnten Säuren verloren hat. Bei diesem Versuche sind indessen mehrere interessante Umstände ganz übersehen worden.

Erhitzt man das Chromoxydhydrat nur bis etwas über 200° C. beim Zutritt der Luft, so verliert es dadurch seinen ganzen Gehalt an Wasser und nimmt eine fast schwarze Farbe an, die aber deutlich braun ist, wenn das Oxyd fein gerieben wird. Beim stärkern Erhitzen tritt dann die Feuererscheinung ein, und das Oxyd wird grün. Erhitzt man aber das schwarz gewordene Oxyd in einer kleinen Retorte, so bemerkt man vor und während der Feuererscheinung eine starke Gasentwickelung, während es grünes Oxyd wird, und das entwichene Gas ist Sauerstoffgas.

Das Chromoxydhydrat verwandelt sich durch's Erhitzen beim Zutritt der Luft vollständig in Chromsuperoxyd, $\ddot{\mathrm{Cr}}$, das bei anfangender Rothgluth unter Feuererscheinung in Chromoxyd übergeht. Mehrere analytische Untersuchungen überzeugten Hrn. Krüger, dass das erhaltene Superoxyd aus 63,7 Proc. Chrom und 36,3 Sauerstoff besteht.

Dass dieses Chromsuperoxyd eine eigene Oxydationsstufe sei und keine Chromsäure enthalte, geht daraus hervor, dass es, mit Kochsalz gemengt und das Gemenge mit Schwefelsäure behandelt, nur Chlor entwickelt, ohne eine Spur vom rothen chromsauren Chromchlorid zu bilden.

Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, giebt das Superoxyd Chlor; durch's Erhitzen mit Schwefelsäure entwickelt sich daraus Sauerstoff.

Zu diesen Versuchen fällt man am besten das Chromoxydhydrat aus verdünnten Auflösungen durch Ammoniak. Fällt man es kochend, so erhält man es von einem dichteren Zustande, so dass es sich schwer in verdünnten Säuren auflöst.

Wenn man zu einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali eine Auflösung von schwefelsaurem Chromoxyd und darauf Ammoniak setzt, so erhält man bekanntlich einen braunen Niederschlag, dem man, wie Maus gezeigt hat, durch ausserordentlich lange fortgesetztes Waschen endlich alle Chromsäure entziehen kann, so dass endlich blos Chromoxydhydrat übrig bleibt. Nach ihm ist derselbe nicht Chromsuperoxyd, sondern basisch-chromsaures Chromoxyd $\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}} + \dddot{\mathrm{Cr}}$.

Wird indessen der braune Niederschlag nur so lange gewaschen, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr zu entdecken ist, und dann im lufttrocknen Zustande mit Kochsalz und rauchender Schwefelsäure behandelt, so entwickelt er kein chromsaures Chromchlorid, sondern nur Chlor, ein Beweis, dass der Niederschlag Chromsuperoxyd ist, das freilich im wasserhaltigen Zustande durch eine lange Behandlung mit Wasser in Chromsäure und in Chromoxyd zerfällt.

Wird das auf diese Weise erhaltene Chromsuperoxyd erhitzt, so verliert es Wasser und verwandelt sich durch stärkeres Erhitzen unter Sauerstoffgasentwickelung und Feuererscheinung in Oxyd.

LV.

Ueber einige weinsaure und traubensaure Salze und ein besonderes Verhalten des Kupferoxyds.

Von

Werther *in Berlin.*

Unter den aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren sind die Weinsäure und Traubensäure in zweifacher Beziehung von besonderem Interesse: 1) weil sie mit den Oxyden der sogenannten schweren Metalle Salze geben, aus deren Lösungen durch die kaustischen oder kohlensauren Alkalien das Metalloxyd nicht ausgeschieden wird; 2) weil sie eine Reihe von Doppelsalzen bilden, deren Typus der Brechweinstein ist und in denen bei erhöhter Temperatur die Säure eine Quantität Wasser aus ihrer Constitution verliert, welches sie in Berührung mit Wasser wieder aufzunehmen vermag.

In Bezug auf diese beiden Eigenschaften habe ich einige Versuche angestellt, die ich im Folgenden mittheilen will.

I.

Die Eigenschaft der Weinsäure, bei ihrer Anwesenheit in Lösungen von Metallsalzen (welche Oxyde der sogenannten eigentlichen Metalle enthalten) die Fällung des Metalloxyds durch kaustische oder kohlensaure Alkalien zu verhindern, hatte man zuerst beim Eisenoxyd bemerkt, nachmals wurde sie von H. Rose*) in Bezug auf viele der übrigen Metalloxyde, z. B. Manganoxyd, Nickeloxyd, Thonerde u. a. nachgewiesen.

Die Weinsäure, so wie mehrere andere sogenannte organische Säuren, verhalten sich ganz anders als die unorganischen Säuren. Setzt man zu den Salzen der letzteren eine stärkere Basis, als im Salze enthalten ist, hinzu, so wird, wenn ein solches existirt, zuerst ein basisches Salz gebildet, nachher wird die Basis vollständig ausgeschieden, und zwar, wenn sie unlöslich ist, als solche. Nur wenn die Basis des Salzes der hinzugesetzten an Verwandtschaft sehr nahe steht, wie z. B. die Magnesia

*) Vgl. Gilb. Ann. LXXIII. 74.

dem Ammoniak, so kann allerdings durch Bildung eines Do salzes die Verwandtschaft der schwächern Basis zur Säure so mehrt werden, dass sie nicht mehr ausgeschieden wird. A bei so starken Basen, wie Kali und Natron, im Verhältniss z schwachen, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd und Nickeloxyd, fi diess nicht statt. Versetzt man dagegen selbst unlösliche w saure Salze mit Kali oder Natron, so findet die Bildung ei Kalisalzes statt, ohne dass das Metalloxyd ausgeschieden w und zurückbleibt, dieses löst sich vielmehr zugleich mit auf, in welchem Verhältniss man auch Kali zusetzen mag, es fi keine Ausscheidung des Metalloxyds statt. Nur Silbero Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul machen hiervon e Ausnahme.

Die Ursache, warum die Ausscheidung der schwächern B nicht stattfindet, könnte man vielleicht in der atomistisc Constitution des basischen Metallsalzes, welches zuerst nach Zusatz der starken Basis sich bildet, zu suchen veranlasst w den. Man könnte sich vorstellen, dass in diesem die Atome Säure von denen der Basis so umgeben sind, dass ein Ue schuss der stärkeren Basis dasselbe nicht zerlegt, ähnlich wie Aetherschwefelsäure auch nicht durch Kali zerlegt wird. E Beweis für ein solches Verhalten würde man direct dadurch ren können, dass man nach Zusatz eines Ueberschusses von oder Natron das basisch-weinsaure Salz für sich ausschiede. keinem Salze aber ist mir diess gelungen. Beim weinsaure senoxyd hielt ich es am leichtesten für möglich, da dieses i kohol löslich ist. Versetzte ich jedoch die Lösung desselbe überschüssigem Kali und darauf mit absolutem Alkohol, so s sich weder weinsaures Kali noch ein basisches Doppelsalz die Flüssigkeit schied sich in zwei Schichten, eine untere si dicke, weinrothe, und eine darüber stehende hellere, dünnflü Aus beiden, für sich behandelt, lässt sich kein krystallinische duct gewinnen. Es lässt sich also für die angeführte Hypot dass die atomistische Constitution eines basischen Doppels die Zerlegung verhindere, kein positiver Beweis führen, tritt sogar ein Gegenbeweis ein in dem Umstande, dass sic senoxydhydrat und Nickeloxydhydrat in neutralem weinsa Kali auflösen. Hierbei kann man doch nicht annehmen, das Kali durch das Metalloxydhydrat aus seiner Verbindung verd

werde, und das Lakmuspapier zeigt es auch sehr deutlich, dass es nicht der Fall ist. Es ist also die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung in etwas Anderem zu suchen, und sie findet sich auch nicht sowohl in der Bildung basischer Doppelsalze, sondern in einem besondern Verhalten des einen oder des andern Oxyds gegen das neu gebildete Salz.

Wenn es mir auch nur gelungen ist, für das Verhalten eines einzigen Oxyds eine Erklärung zu finden durch Darstellung eines gut charakterisirten Salzes, so lässt sich doch vielleicht nicht mit Unrecht ein Schluss von diesem auf manche andere machen.

Von den weinsauren und traubensauren Metallsalzen, welche ich auf ihr Verhalten zu Kali und Natron geprüft habe, will ich zuerst diejenigen voranschicken, welche in Bezug auf die oben angeregte Frage ein günstiges Resultat gegeben haben.

Die zur Untersuchung gewählten Salze wurden fast alle durch Fällung eines neutralen Metallsalzes mit neutralem weinsaurem Kali erhalten. Sie sind, bis auf das Eisenoxyd- und Thonerdesalz, in Wasser schwer- oder unlöslich. Alle wurden, wie sich von selbst versteht, zunächst auf ihre Reinheit geprüft und zwar um so mehr, da Berzelius die Notiz giebt, dass mehrere der gefällten Salze, namentlich das Silberoxydsalz, eine Verbindung von Kali mit dem Metallsalze seien. Bei keinem der gut ausgewaschenen Salze habe ich diess aber bestätigt gefunden, und auch das Silbersalz, nur kurze Zeit gewaschen, zeigt nicht die Anwesenheit von Alkali.

Weinsteinsaures Kupferoxyd wird leicht erhalten durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd vermittelst weinsteinsauren Kali's, oder durch Auflösen von Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd in Weinsteinsäure. Im letztern Falle scheidet es sich als hellgrünes Pulver aus, wenn die Weinsäure ihrem Sättigungspuncte nahe ist, im erstern erhält man es als weisslichgrünes Pulver, welches sogleich niederfällt, wenn eine nicht zu verdünnte heisse Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von weinsaurem Kali vermischt wird. Durch Digeriren von geglühtem Kupferoxyd in Weinsäure erhält man nur sehr wenig Salz und erst nach einiger Zeit. Beim Auswaschen des durch Fällung erhaltenen Kupfersalzes mit heissem oder kaltem Wasser verändert sich seine Farbe in ein reineres Grün, indem das schwefelsaure Kali weggenommen wird. Unter dem Mikro-

skope betrachtet, besteht das grüne Pulver meist aus kleinen tafelförmigen Krystallen.

Ueber die Zusammensetzung und das Verhalten des neutralen weinsteinsauren Kupferoxyds gegen Alkalien besitzen wir nur eine ausführliche Untersuchung von Trommsdorff*). Derselbe fand, dass das Salz ein weissblaues Pulver, in mehr als 1000 Theilen siedenden Wassers löslich, in kaltem unlöslich sei, dass es aus einem Atom Kupferoxyd, einem Atom Weinsäure bestehe und kein Wasser enthalte, nach der Formel $\dot{C}u\,\bar{T} = 37,333$ Proc. $\dot{C}u$ und 62,667 Proc. $\bar{T}$, dass es in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich sei, aber keine krystallisirte Verbindung mit denselben eingehe, endlich dass es kein saures weinsteinsaures Kupferoxyd gebe. — Die genauen und wiederholten Versuche, die ich in Bezug auf die Darstellung und Zusammensetzung dieses Salzes angestellt habe, stimmen nicht mit den Angaben Trommsdorff's überein. Was die Farbe des Salzes betrifft, so war sie bei den verschiedensten Darstellungsweisen dieselbe hellgrüne. Seine Zusammensetzung fand ich in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Berechnet.
Kupferoxyd	29,586	29,655	29,757	1 At.	29,792
Weinsteinsäure	—	—	—	1 -	49,926
Wasser	20,110	20,269	20,015	3 -	20,282,

$$\dot{C}u\,\bar{T} + 3\,\dot{H}.$$

1) 1,984 Gr. des reinen, durch Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds mit weinsaurem Kali erhaltenen Salzes verloren im Wasserbade 0,364 Gr., im Sandbade bei 100° noch 0,035, von 100 — 110° nichts mehr. Sie wurden vorsichtig bis zur Zersetzung erhitzt und die gebildete Kohle verbrannt, darauf gewogen, mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, geglüht, wieder gewogen und dieses so lange fortgesetzt, bis weder Gewichtsvermehrung, noch Gewichtsverminderung stattfand**); ich erhielt 0,587 Gr. Kupferoxyd. Beim Entwässern verlor das Salz seine lebhaft hellgrüne Farbe und nahm eine weisslich-grüne an.

2) 2,003 Gr. desselben Salzes, eben so behandelt, verloren bis 110° 0,406 Gr. und lieferten geglüht 0,594 Gr. Kupferoxyd.

---

*) Vgl. Dessen: Neues Journ. d. Pharm. Bd. XXIV. 2. Stück, S. 1 ff.

**) Wasser zog keine Spur von Alkali daraus aus.

3) 1,324 Gr. des durch Sättigen von Weinsäure mit reinem kohlensaurem Kupferoxyd erhaltenen Salzes verloren zwischen 100 und 105° 0,265 Gr. und gaben 0,394 Gr. Kupferoxyd.

Das Salz ist in 310 Th. kochenden und 1715 Th. kalten Wassers löslich. Uebergiesst man es mit einer Lösung von Natron, löst es sich auf und es kann aus der Flüssigkeit durch Alkohol ne Doppelverbindung ausgefällt werden. Man erhält auf diese eise ein flockiges voluminöses Pulver, welches getrocknet llblau aussieht und sehr leicht in Wasser sich löst. Versucht an aus der Lösung in Natron ein Doppelsalz durch Krystallisation t gewinnen, so gelingt, wie Trommsdorff richtig bemerkt at, diess nicht: sowohl im Wasserbade als auch unter der Luftmpe eingedampft, zersetzt es sich, Kupferoxydul scheidet sich s, die Flüssigkeit wird dick und klebrig, löst sich nur schwieg wieder in Wasser, und wenn man nach Entfernung des Kuproxyduls die Auflösung vorsichtig abzudunsten anfängt, so beinnt der Zersetzungsprocess von Neuem, bis endlich eine grünch-schwarze cementartige Masse zurückbleibt *).

Da von dem aus der Natronlösung durch Alkohol ausgefällten ulver vier Analysen einen ziemlich von einander differirenden ehalt an Natron gaben, so versuchte ich auf andere Weise, ein ystallisirtes Doppelsalz zu erhalten, und diess gelang vermitlst kohlensauren Natrons. Schüttet man in eine Lösung von hlensaurem Natron weinsaures Kupferoxyd und lässt dieses ge Zeit mit derselben in Berührung, selbst unter öfterem Umhütteln, so färbt sich kaum die Flüssigkeit. Erhitzt man aber hlensaures Natron fast bis zum Sieden und setzt in kleinen Pornen weinsaures Kupferoxyd hinzu, so entweicht unter heftigem fbrausen Kohlensäure, und wenn dieses nach mehrmaligem ntragen des Kupfersalzes aufhört, so hat man eine intensiv aue, vollkommen neutral reagirende Flüssigkeit. Es findet bei gewöhnlich nur eine sehr geringe Zersetzung statt, sobald an nur die Natronlösung gehörig verdünnt angewandt und nicht

*) Aus der Auflösung in Kali kann weder durch Alkohol, noch durch ystallisation ein Doppelsalz dargestellt werden. Die Flüssigkeit wird beim satz von Alkohol in zwei Schichten getrennt, eine schwerere ölartige, ensiv blaue, und eine leichtere dünnflüssige, hellblaue.

zu heftig gekocht hat. Im entgegengesetzten Falle scheidet sich, wenn die Lösung des kohlensauren Natrons ungefähr zur Hälfte gesättigt ist, ein hellblaues flockiges Pulver aus, welches, für sich genommen, leicht in Wasser sich löst, mit Alkohol daraus fällbar ist und fast eben so viel Natron und Kupferoxyd enthält als das oben erwähnte Salz. Bei weiterem Digeriren der concentrirten Lösung mit dem weinsauren Kupferoxyd zersetzt sich auch dieses unter Abscheidung von Kupferoxydul, aber nur in sehr geringem Grade. Die auf die vorher angegebene Weise erhaltene Lösung kann man im Wasserbade vorsichtig abdampfen und erhält daraus warzenförmig zusammengruppirte Krystalle, welche unter der Loupe als tafelförmige Individuen erscheinen, die ihre schmalen glänzenden Flächen nach oben gekehrt haben. Grösser zwar, doch ebenfalls nicht messbar wegen ihres Durcheinanderwachsens, bekommt man die Krystalle beim Abdunsten der Lösung unter der Luftpumpe. In beiden Fällen aber, sowohl im Wasserbade als auch unter der Luftpumpe, scheidet sich bei starker Concentration der Lösung eine geringe Menge Kupferoxydul aus, welches in kleinen glänzenden Flittern auf der Flüssigkeit schwimmt. Um durch dasselbe die sich bildenden Krystalle nicht verunreinigt zu erhalten, ist es zweckmässig, bis zu diesem Puncte im Wasserbade einzudampfen, zu filtriren und unter der Luftpumpe oder einer Glocke mit Schwefelsäure langsam krystallisiren zu lassen. Man erhält so ohne bedeutenden Verlust an Material eine nicht eben grosse Quantität auf der Oberfläche der Lösung eine Decke bildender Krystalle, welche man abnimmt; die auf dem Boden des Gefässes ausgeschiedene blaue, weniger deutlich krystallinische Masse wird mit wenig warmem Wasser wieder gelöst und die nach dem Eindunsten auf der Oberfläche schwimmenden Krystalle wieder abgezogen. Auf diese Weise erhielt ich durch öfteres Wiederholen der Operation, wobei es nicht rathsam ist, grosse Massen auf einmal zu verwenden, eine zu mehreren Analysen hinreichende Quantität reiner Krystalle. Diese haben eine schön blaue Farbe, lösen sich ohne Zersetzung leicht in warmem, weniger leicht in kaltem Wasser; die Lösung reagirt neutral und ist von Alkalien nicht fällbar; sind aber diese längere Zeit, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, mit der Lösung des Salzes in Berührung, so zersetzen sie dasselbe unter Abscheidung von Kupferoxydul und einer schwarzen kohleähn-

lichen Substanz. Kocht man die Krystalle eine Zeit lang mit Wasser, so wird die Flüssigkeit grün, bekommt beim Erkalten ihre schöne blaue Farbe wieder, und auf dem Boden des Gefässes, in welchem man gekocht hatte, findet sich Kupferoxydul. Aus der wässerigen Lösung wird das Salz durch Alkohol als hellblaues amorphes Pulver ausgeschieden, welches in Wasser viel leichter sich löst als die Krystalle.

Die Analysen des Salzes wurden auf verschiedene Weise ausgeführt: 1) Wurde das Salz geglüht, nachdem vorher der Wassergehalt bestimmt war, das kohlensaure Natron vom Kupferoxyd und Kupfer abfiltrirt und als solches bestimmt, das Kupferoxyd aber sammt Filter in einem Platintiegel geglüht, bis alle Kohle verbrannt war, mit ein paar Tropfen concentrirter Salpetersäure befeuchtet, geglüht, gewogen und hiermit abwechselnd fortgefahren, bis das Gewicht constant war. 2) Wurde das Salz in Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelkupfer mit Salpetersäure oxydirt, filtrirt und mit Kali gefällt; die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde ziemlich stark eingedampft, mit Chlorcalcium versetzt und nach 12 Stunden die weinsaure Kalkerde abfiltrirt und geglüht; nachdem aus dem Filtrat die überschüssige Kalkerde mittelst Oxalsäure entfernt war, wurde dasselbe zur Trockne abgedampft und das Natron als kohlensaures oder unter Zusatz von Salzsäure als Chlornatrium bestimmt. Um in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit die Weinsäure zu bestimmen, wurde auch neutrales essigsaures Blei angewandt, welches nach vorhergehenden Versuchen ein besseres Mittel war als Kalksalze, obwohl auch noch nicht absolut ausreichend, denn die von dem weinsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt (wenn salpetersaures Blei angewandt war) immer noch eine Spur weinsaures Bleioxyd. Das weinsaure Bleioxyd wurde geglüht, bis alle Kohle verbrannt war, mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzt, geglüht und dieses so lange wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Statt des Chlorcalciums wurde auch essigsaure Kalkerde angewandt, um blos die einfache Operation des Glühens nöthig zu haben zur Entfernung des überschüssigen Kalksalzes. Der Wassergehalt des Salzes wurde gefunden durch Erhitzen im Wasserbade, bis kein Verlust mehr stattfand, darauf im Sandbade bis 100°, indem an einem Ther-

mometer, das im Salze stand, die Temperatur abgelesen wurde; das Wasserbad reichte indess schon aus.

1) 1,547 Gr. gaben geglüht 0,526 Kupferoxyd und 0,236 kohlensaures Natron.

2) 1,402 Gr., mit Schwefelwasserstoff gefällt, lieferten 0,476 Kupferoxyd, mit Chlorcalcium 0,393 kohlensaure Kalkerde und 0,332 Gr. Chlornatrium. Das Salz verlor bei 90—100° 0,266 Gr.

3) 1,250 Gr. verloren 0,234 Gr., gaben aus dem Schwefelkupfer 0,415 Gr. Kupferoxyd, aus der weinsauren Kalkerde 0,380 kohlensaure Kalkerde und 0,213 Chlornatrium.

4) 1,203 Gr. verloren im Wasserbade 0,221 Gr. und gaben nach Entfernung des Schwefelkupfers, mit salpetersaurem Blei gefällt, 0,771 Bleioxyd.

5) 0,6645 Gr. gaben, im Wasserbade vollständig getrocknet, 0,1245 Gr. ab, im Sandbade zwischen 100 und 105° 0,141; dabei hatte das Salz seine schöne blaue Farbe mit einer grünlich-gelben stellenweise vertauscht; eine partielle Zersetzung war eingetreten, denn, in Wasser gelöst, liess es einen geringen gelben Bodensatz.

6) 0,65 Gr. verloren im Wasserbade 0,121 Gr. und hinterliessen geglüht 0,01 kohlensaures Natron und 0,223 Kupferoxyd.

Wegen der nicht geringen Schwierigkeit, Weinsäure und Wasser genau zu bestimmen, habe ich eine so grosse Anzahl von Analysen für nothwendig erachtet, und trotz dem ist es mir nicht gelungen, genau übereinstimmende Resultate in der Bestimmung der beiden fraglichen Elemente zu erhalten. Nach den gefundenen Zahlen ist am wahrscheinlichsten folgende Zusammensetzung:

$$\dot{N}a\,\overline{T} + \dot{C}u\,\overline{T} + 2\,\dot{C}u + 7\,\dot{H},$$

wonach das Salz in 100 Theilen besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kupferoxyd	34,001	33,951	33,2	—	—	34,308
Weinsäure	—	36,8153	39,92	38,2002	—	—
Natron	8,936	9,39	9,07	—	—	9,011
Wasser	—	18,975	18,72	18,204	18,735	18,615.

		Berechnet:	
1 At.	Natron	390,9	9,034 Proc.
2 -	Weinsäure	1661,42	38,398 -
3 -	Kupferoxyd	1487,09	34,369 -
7 -	Wasser	787,46	18,199 -

Weinsteinsaures Kupferoxyd und Natron zersetzen sich demnach auf die Weise, dass 3 Atome weinsaures Kupferoxyd mit 2 Atomen Natron das obige Salz geben und weinsaures Natron in der Lösung bleibt, $3\,\dot{Cu}\,\bar{T}$ und $2\,\dot{Na} = \dot{Na}\,\bar{T} + \dot{Cu}\,\bar{T} + 2\,\dot{Cu}$ und $\dot{Na}\,\bar{T}$. Dieses Salz aus der zurückbleibenden Masse zu gewinnen, ist mir nicht gelungen, denn diese hat, wenn die letzte Portion Krystalle des erwähnten Salzes sich gebildet hat, schon eine theilweise Zersetzung erlitten und löst sich wegen ihrer klebrigen und sirupartigen Beschaffenheit nicht mehr in kaltem Wasser, in heissem aber bilden sich noch mehr Zersetzungsproducte.

Traubensaures Kupferoxyd erhielt ich durch Fällen von traubensaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd als feines krystallinisches zeisiggrünes Pulver, welches, wenn die Lösungen, aus denen es fiel, sehr concentrirt waren, einen Stich in's Weisse hat. Man erhält es auch durch Zusatz einer heissen concentrirten Lösung von Traubensäure zu einer eben solchen von schwefelsaurem Kupferoxyd; es scheidet sich dann nach einiger Zeit in wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen von blassgrüner Farbe aus*). Es ist in Wasser fast eben so schwer löslich als das weinsaure Salz, leicht aber in kaustischen Alkalien, in kohlensauren ebenfalls nur bei Anwendung von Wärme. Uebergiesst man das mit ein wenig Wasser angerührte Salz mit so viel Natron, als eben zu seiner Auflösung nöthig ist, und giesst dann vorsichtig über diese Lösung eine Schicht absoluten Alkohol, so scheiden sich an der Grenze der Alkohol-Schicht und der Lösung nadelförmige Krystalle an der Wand des Gefässes aus, und unter diesen und auf dem Boden des Gefässes findet sich eine Anzahl tafelförmiger Krystalle. Es lassen sich diese von den nadelförmigen, welche, selbst bei Anwendung einer grossen Menge von Material, nur in sehr geringer Quantität sich bilden, leicht trennen, nicht blos ihrer Form, sondern auch ihrer Farbe wegen;

*) Krystalle von hellblauer Farbe in Form vierseitiger Nadeln habe ich nicht erhalten können. Vgl. Fresenius in d. Annal. d. Chem. u. Pharm. XLI. S. 25.

die tafelförmigen nämlich sehen hellblau, die nadelförmigen tief dunkelblau aus. Was ihre Eigenschaften betrifft, so lösen sich beide leicht in warmem Wasser, weniger leicht in kaltem. Das tafelförmige Salz kann für sich in blossem Wasser sehr lange gekocht werden, es leidet keine Veränderung; wird aber überschüssiges Alkali hinzugefügt und einige Zeit gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit und setzt nach längerem Stehen, wenn das Kochen öfter wiederholt ist, Kupferoxydul ab. Bei der gewöhnlichen Temperatur bewirkte das Alkali, nachdem es 2 Monate mit der Lösung des Salzes in Berührung war, noch keine Zersetzung.

Fünf Analysen des tafelförmigen Salzes gaben folgendes Resultat:

1) 1,2705 Gr.*) verloren im Wasserbade 0,2255, darauf im Sandbade bei 100 — 105° 0,2805; geglüht, hinterliessen sie 0,2855 Kupferoxyd und 0,3895 kohlensaures Natron.
2) 1,4275 Gr. wurden in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt; der Niederschlag, welcher, sorgfältig gewaschen, einen Stich in's Blaue hatte, wurde vom Filter genommen, in etwas Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit Oxalsäure gefällt; er gab 0,411 kohlensaure Kalkerde. Das vom traubensauren Kalk Abfiltrirte wurde in einer kleinen Portion zur Trockne abgedampft und vorsichtig geglüht, um den etwaigen Rückstand von Traubensäure zu erfahren; die Schwärzung war indess so unbedeutend, dass ich kein Bedenken trug, die trockne Masse, wieder in Wasser gelöst, mit der andern Lösung zu vermischen und aus dem Ganzen den überschüssigen Kalk mit Oxalsäure wegzuschaffen; das Filtrat, zur Trockne abgedampft, geglüht und vom Kupferoxyd abfiltrirt, gab 0,422 kohlensaures Natron.
3) 0,522 Gr. verloren im Sandbade bei 105° 0,1255, waren aber dabei ein wenig gelblich geworden; darauf geglüht, lieferten sie 0,119 Kupferoxyd und 0,162 kohlensaures Natron.
4) 1,049 Gr. verloren bei 100° 0,194; darauf geglüht und das kohlensaure Natron mit Schwefelsäure versetzt, geglüht,

*) Das zu den Analysen verwandte Salz habe ich durch Umkrystallisiren gereinigt, indem ich das aus der alkalischen Lösung gewonnene, nachdem es vorher sorgfältig zwischen Papier getrocknet war, in heissem Wasser wieder auflöste und mit Alkohol übergoss.

und nach Zufügung von etwas kohlensaurem Ammoniak wieder geglüht, lieferten sie 0,434 schwefelsaures Natron, welches, in Wasser gelöst, vollkommen neutral reagirte.

5) 1,15 Gr. gaben geglüht 0,27 Kupferoxyd und 0,3565 kohlensaures Natron.

Der Sauerstoff des Natrons (17,934 im Mittel aus 5 Analysen) verhält sich zu dem des Kupferoxyds (22,979 im Mittel aus 3 Analysen) wie 4,587 : 4,634, also sehr nahe wie 1 : 1. Die Traubensäure ist mir nur einmal ziemlich rein zu bestimmen gelungen; mehrere Versuche, die ich unerwähnt gelassen habe, gaben zwischen 30,5 und 35,8 Proc. Traubensäure; in diesen zeigte sich aber, wenn die Fällung mit Chlorcalcium vorgenommen war, in der abfiltrirten Flüssigkeit, welche zur Trockne gedampft und geglüht wurde, eine nicht unbeträchtliche Schwärzung. Berechnet man nun nach den vorhergehenden Analysen für das gefundene Natron die Traubensäure, so erfordern 17,934 Natron 38,111 Traubensäure, um neutrales traubensaures Natron zu bilden, also mehr als nach der gefundenen Zahl in der 2. Analyse im Salze enthalten ist und nach Abzug des erhaltenen Wassergehalts vorhanden sein könnte. Das Kupferoxyd würde daher jedenfalls nicht an Traubensäure gebunden darin enthalten sein. Sucht man aus den gefundenen Thatsachen eine Formel für dieses Salz, so bietet sich nur folgende dar:

$$\dot{N}a\,\overline{U} + \dot{C}u\,\dot{H} + 3\dot{H}.$$

	Gefunden.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet.
Natron	17,958	17,316	18,067	18,129	18,159	18,036 = 1 At.
Kupferoxyd	22,471	—	22,988	—	23,478	22,872 = 1 -
Traubensäure	—	37,813	—	—	—	38,332 = 1 -
Wasser	22,077	—	24,042	18,493	—	20,76 = 4 -

Die früher erwähnten prismatischen Krystalle, welche sich zugleich mit den tafelförmigen, aber in ungleich geringerer Quantität bilden, scheinen dieselbe Zusammensetzung zu haben. Denn

0,4065 lieferten 0,09 Kupferoxyd = 22,14 Proc.
und 0,124 kohlensaures Natron = 17,86 -

Wegen Mangel an Material konnte ich weiter keine Versuche über dieses Salz anstellen, denn $\frac{1}{2}$ Gr. war die einzige Ausbeute,

welche ich von mehr als 2 Unzen nach und nach verarbeiteten Kupfersalzes erhalten habe.

Dieser eigenthümlichen Classe von Salzen, in denen das Kupferoxydhydrat, aus seiner ursprünglichen Verbindung ausgeschieden, der neuen Verbindung gewissermaassen als Hydratwasser folgt, wüsste ich keine Analogie an die Seite zu setzen als die Verbindungen von manchen Salzen mit mehr oder weniger indifferenten organischen Körpern, z. B. des Kochsalzes mit Harn- oder Traubenzucker, des salpetersauren Silberoxyds mit Harnstoff.

Was die Darstellung dieser Salze betrifft, so lassen sie sich aus ihren einzelnen Bestandtheilen nicht leicht darstellen; es ist mir nicht gelungen, Kupferoxyd in neutralem traubensaurem Natron aufzulösen, eine Spur ausgenommen, so dass die Flüssigkeit kaum bläulich gefärbt wurde. Der Grund davon liegt wohl darin, dass sich das Kupferoxydhydrat ausserordentlich schwer vollkommen rein darstellen lässt; schon während des langen Auswaschens giebt es meist sein Wasser ab. Gelingt es aber auch, eine etwas grössere Quantität reines Kupferoxydhydrat zu erhalten, so ändert es sich schon während der Digestion mit dem traubensauren Natron (denn in der Kälte verbindet es sich nicht mit ihm) in Kupferoxyd um und wird dann nicht mehr aufgenommen. Dieses scheinbar so widersprechende Verhalten findet indess analoge Fälle. Wir wissen, dass Körper, die, durch schwache chemische Verwandtschaft gebunden, aus einer löslichen Verbindung ausgeschieden sind, sehr oft in diese Verbindung nicht wieder eintreten, selbst wenn die scheinbar günstigsten Umstände für ihre Wiederaufnahme dargeboten werden. Zinnoxyd und Chromoxyd lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in Kali auf; damit gekocht, scheiden sie sich aus und lösen sich beim Erkalten nicht wieder darin auf. Das Kupferoxydhydrat giebt, unter Wasser gekocht, sein Hydratwasser ab und nimmt es, wenn es auch noch so lange mit Wasser in Berührung ist, nicht wieder auf. Ferner sind die Erscheinungen, bei denen sich eine neue Verbindung im Ausscheidungsmoment zweier aus Zersetzung hervorgehender Elemente bildet, sehr bekannt, und es ist dieser *status nascens*, wie man ihn bezeichnet, für manche Verbindungen die einzige Art und Weise ihrer Bildung. So verhält es sich *mit dem* Kupferoxydhydrat im oben angeführten Falle. Während

es aus seiner Verbindung mit der Traubensäure ausgeschieden wurde und eine neue mit dem traubensauren Natron einging, hat es in Bezug auf die Verwandtschaft ganz andere Eigenschaften als im freien Zustande, mögen dieselben nun in einem veränderten Molecülärzustande, oder in einer andern Ursache zu suchen sein. Betrachtet man das Kupferoxyd als einen Theil des Hydratwassers vertretend, so lässt es sich auch erklären, warum die entstandene Verbindung nicht weiter von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur verändert wird; das Kupferoxyd hat keine Säure mehr, aus deren Verbindung es durch das stärkere Alkali ausgeschieden werden könnte, es ist folglich kein Grund der Fällung vorhanden, da doch nach den bisherigen Erfahrungen das Alkali nicht an eine Stelle treten kann, wo nur die Function einer sehr schwachen Basis zu versehen ist.

Uebrigens scheint dieses nicht das einzige Verhältniss zu sein, in welchem das Kupferoxyd eine Verbindung mit traubensaurem Natron eingeht. Denn als ich einmal traubensaures Kupferoxyd mit einem solchen Ueberschuss kaustischen Natrons übergoss, dass dasselbe sich noch auflöste, erhielt ich aus der mit Alkohol versetzten Lösung prachtvoll dunkelblaue reguläre Octaëder, welche zufolge einer Analyse aus 24,36 Proc. Natron, 11,052 Kupferoxyd und Traubensäure und Wasser bestanden:

1,9045 dieses Salzes nämlich verloren im Wasserbade 0,3795 Gr. und gaben geglüht 0,2105 Gr. Kupferoxyd und 0,792 Gr. kohlensaures Natron.

Das Verhältniss des Sauerstoffes im Natron zu dem im Kupferoxyd ist nahe wie 3 : 1; es würde also in dieser Verbindung mit 3 Atomen weinsauren Natrons 1 Atom Kupferoxyd verbunden sein. Ich kann auf die oben angeführten Resultate der Analyse keine Formel für das octaëdrische Salz aufstellen, und trotz häufigen, vermeintlich auf dieselbe Weise wie das erste Mal vorgenommenen Vermischungen der Natronlauge mit dem traubensauren Kupferoxyd ist es mir nicht möglich gewesen, auch nur ein Octaëder aus den Flüssigkeiten zu erhalten, um die Analyse wiederholen zu können. Aber es leuchtet ein, dass, wenn in der Verbindung auch nur 2 Atome Natron auf 1 At. Kupferoxyd enthalten sind, dennoch das Natron zu seiner Sättigung so viel Traubensäure bedarf, dass die nach Abzug des procentischen Gehalts an Kupferoxyd, Natron und Wasser für Traubensäure

übrig bleibende Zahl ganz für das Natron in Anspruch genommen wird; das Kupferoxyd würde daher auch in dieser Verbindung nicht an Traubensäure gebunden, sondern das Hydratwasser vertretend enthalten sein, ähnlich wie wir schon Verbindungen von mehreren Atomen Basis oder Salz mit 1 Atom Wasser kennen, z. B. Bleioxydhydrat $\dot{P}b_3 \dot{H}$, erstes Hydrat der Schwefelsäure $\dddot{S}_2\dot{H}$, schwefelsaure Kalkerde $2 (\dot{C}a \dddot{S}) + \dot{H}$, essigsaure Strontianerde $2 \dot{S}r \bar{A} + \dot{H}$.

Auch scheint das Kupferoxyd nicht die einzige Basis zu sein, welche das Hydratwasser zu vertreten im Stande ist; vielmehr erklärt sich durch diese Annahme auch das Verhalten des Eisenoxyd- und Nickeloxydhydrats gegen neutrale weinsaure Alkalien, welches ich gleich nachher anführen werde.

Wenn es auch gewagt erscheint, dem Kupferoxyd eine solche Rolle zuzutheilen, so bin ich doch überzeugt, dass es nicht isolirt in dieser Beziehung dasteht und dass manche schwache Basis dasselbe Verhalten zeigen wird, und gewiss befinden sich manche Basen der neutralen weinsauren Metallsalze, deren Verhalten zu den Alkalien ich bald abhandeln werde, in demselben Falle, nur fehlt es an den Mitteln, es an einer gut charakterisirten Verbindung derselben nachzuweisen.

Vom traubensauren Kupferoxyd will ich nur noch anführen, dass es in Kali eben so leicht als in Natron löslich ist, dass aber aus der Lösung auf keine Weise eine krystallisirte Verbindung zu erhalten ist; mit Alkohol übergossen, liefert sie, wie das weinsaure Salz, eine ölige dickflüssige Masse. — Aus kohlensaurem Natron treibt das traubensaure Kupferoxyd bei der Kochhitze des Wassers die Kohlensäure aus und giebt, nicht ohne einige Zersetzungsproducte, eine dunkelblaue Lösung. Wird diese mit Alkohol versetzt oder zur Krystallisation verdampft, so erhält man in beiden Fällen ein hellblaues Pulver, welches in kaltem Wasser schwierig, in heissem leicht sich löst, im Wasserbade abgedampft, durchaus keine Krystallisation zeigt, sich aber auch dabei nicht zersetzt; die Lösung reagirt vollkommen neutral.

0,774 Gr. verloren im Wasserbade 0,030 Gr. = 3,875 Proc. $\dot{H}$,
gaben geglüht 0,265 Kupferoxyd = 34,237 - $\dot{C}u$
und 0,1425 kohlensaures Natron = 10,784 - $\dot{N}a$.

Der Sauerstoff des Natrons verhält sich zu dem des Kupferoxyds wie 2,758 : 6,905 = 2 : 5. Von dem Kupferoxyd würde

ein Theil mit Traubensäure verbunden, ein anderer als Oxydhydrat darin enthalten sein, und es würde demnach diese Verbindung ein basisches Doppelsalz sein, ähnlich wie das oben erwähnte weinsaure Natron-Kupferoxyd, aber complicirter. Ich wage nicht, eine bestimmte Formel dafür aufzustellen, weil ich den Wassergehalt nur durch Trocknen im Wasserbade und die Traubensäure durch Verlust bestimmt habe.

Das Verhalten der übrigen neutralen traubensauren Metallsalze gegen kaustische und kohlensaure Alkalien ist dasselbe wie das der weinsauren Metallsalze. Das Nickeloxydsalz, mit kohlensaurem Natron digerirt, löst sich in beträchtlicher Menge unter Austreibung von Kohlensäure und die Lösung erstarrt, wenn sie nicht zu verdünnt war, beim Erkalten zu einer Gallerte, lässt sich aber nicht krystallisirt erhalten.

Weinsteinsaures Eisenoxydul, Eisenoxyd. Das Oxydulsalz erhält man durch Fällen von Eisenvitriol vermittelst weinsteinsauren Kali's. Es scheidet sich sogleich beim Vermischen der heissen Salzlösungen als ein blassgrünes Pulver aus, welches an einigen Stellen nach kurzer Zeit des Auswaschens röthlich-braun wird. Die Angabe, dass es sich nach nicht sehr langer Zeit vollständig in Oxydsalz umwandle, scheint nicht gegründet zu sein; denn eine kleine Quantität dieses Salzes, welche 2 Monate lang, auf einer flachen Schale ausgebreitet, der Luft ausgesetzt war, gab, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak neutralisirt, mit Kaliumeisencyanid einen blauen Niederschlag. In Alkalien löst sich das weinsaure Eisenoxydul sehr leicht, wandelt sich aber, wie an der Farbe der Flüssigkeit zu sehen ist, bald in Oxydsalz um. Weinsteinsaures Eisenoxyd, welches wegen seiner bekannten Leichtlöslichkeit durch doppelte Zersetzung nicht darzustellen ist, gewinnt man leicht durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Weinsäure. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich schon in der Kälte sehr leicht in Weinsäure, vor längerer Zeit gefälltes und lufttrocknes dagegen in der Kälte kaum ein wenig und in der Kochhitze selbst schwierig und nur unter Gasentwickelung*). Das Gas, welches aufgefangen wurde, wurde von kaustischer Kalilösung absorbirt, und in der Lösung des weinsauren Eisenoxyds brachte Kaliumeisencyanid einen Niederschlag

---

*) Schon Wackenroder hat bei der Darstellung der *globuli tartari martiati* eine Bildung von Eisenoxydul beobachtet.

von Berlinerblau hervor. Frisch bereitetes Eisenoxydhydrat wird leicht und ohne Gasentwickelung von neutralem weinsaurem Kali oder Natron aufgenommen und nach der Aufnahme reagirt die rothe Flüssigkeit neutral. Dasselbe findet statt bei Digestion mit längst gefälltem Eisenoxydhydrat, nur gehört ein anhaltenderes Kochen dazu. Die weinrothe Lösung giebt mit Kaliumeisencyanid keine Reaction, obwohl man bei langem Digeriren die Entweichung eines permanenten Gases wahrnimmt. Seine Menge war aber viel zu gering, als dass ich seine Qualität hätte genau bestimmen können. Die Erklärung für diese partielle Zersetzung der Weinsäure zu finden, ist mir nicht gelungen. Denn abgedampft giebt die Lösung so wenig Krystalle, als mit Alkohol versetzt, und nach kurzer Zeit bringt auch das Kaliumeisencyanid keine Reaction mehr in derselben hervor. Auch ist die Gasentwickelung und Bildung von Eisenoxydul in diesem letztern Falle nur sehr gering. Die Auflösung ist ferner durch Alkalien nicht fällbar und Verbindungen dieser letztern mit dem weinsauren Metalloxyde lassen sich ebenfalls auf keine der vorerwähnten Methoden krystallinisch darstellen.

Weinsteinsaures Nickeloxyd ist durch Fällen eines Nickelsalzes mit weinsteinsaurem Kali nicht darzustellen. Am besten erhielt ich es durch Sättigung einer kochenden Lösung von Weinsäure mit Nickeloxydhydrat. Es fällt dann, wenn die Weinsäure fast gesättigt ist, als zeisiggrünes krystallinisches Pulver nieder, welches in heissem wie kaltem Wasser fast unlöslich ist. Von Kali und Natron wird es bei weniger Erwärmung leicht aufgenommen, von kohlensaurem Natron im Kochen unter Austreibung von Kohlensäure; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken Kleister. Die alkalische Lösung sieht schön grün aus; zur Krystallisation abgedampft, giebt sie keine Krystalle, sondern einen weisslich-grünen gelatinösen Bodensatz, der, mit kaltem Wasser gewaschen, Kali oder Natron enthält und sich im Kochen nur schwer wieder auflöst. Die über dem Bodensatz stehende grüne Flüssigkeit ist trübe, geht milchig durch's Filter und trocknet, zur Krystallisation hingestellt, zu einer gummiartigen Masse ein. Uebergiesst man das in Kali oder Natron gelöste weinsaure Nickeloxyd mit vielem Alkohol, so erstarrt es zu einer Gallerte, welche, für sich behandelt, ebenfalls nicht krystallisirt; mit wenig Alkohol bilden sich zwei Schichten, von denen

die untere grüne das alkalische Doppelsalz (?) enthält, welches auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann. Kocht man weinsaures Kali oder Natron, welches in der Kälte kein Nickeloxydhydrat aufnimmt, mit letzterem, so nimmt es etwas davon auf, die Lösung reagirt neutral, giebt aber keine Krystalle eines muthmaasslichen Doppelsalzes.

Weinsaures Bleioxyd fällt, wenn neutrales essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd mit weinsaurem Kali versetzt wird, als loses, weisses, abfärbendes, sich weich anfühlendes Pulver nieder, ähnlich der kohlensauren Magnesia.

1) 1,456 Gr. gaben, bis 120° erhitzt, 0,121 Gr. Verlust und lieferten geglüht 0,83 Bleioxyd.

2) 0,9975 Gr. verloren bei 120° 0,0815 Gr. und gaben 0,568 Bleioxyd.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Bleioxyd	57,005	56,942	56,914 = 1 Atom.
Wasser	8,310	8,1704	9,181 = 2 -
Weinsteinsäure	—	—	33,905 = 1 -

$\dot{P}b\,\bar{T} + 2\,\dot{H}$.

Das Salz wird unter Erwärmung von Natron und Kali aufgelöst, beim Zusatz von Alkohol fällt eine zusammenbackende Masse nieder, die beim Trocknen ein feines krystallinisches Pulver giebt. Ich habe diese Verbindung wegen der leichtmöglichen Verunreinigung durch Bleioxyd nicht untersucht, und versucht man, durch vorsichtiges Aufgiessen einer Schicht Alkohol auf die alkalische Lösung eine reine Verbindung zu erhalten, so gelingt diess nicht; es fällt nach längerer Zeit ein weissgelbes körniges Pulver nieder, mit vielem kohlensauren Natron vermengt, es ist leicht löslich in Wasser und braust mit Säuren auf.

Weinsteinsaures Zinkoxyd wird durch Fällen einer heissen concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit weinsaurem Kali als weisses krystallinisches Pulver mit einem Stich in's Gelbe erhalten. Giesst man die kalten und verdünnten Auflösungen beider Salze zu einander, so legen sich nach einiger Zeit kleine Krystalle von weinsaurem Zinkoxyd an die Wände des Gefässes. Dieses Salz, welches in heissem und kaltem Wasser sehr schwer sich löst, wird schon bei der gewöhnlichen Tempe-

ratur von kaustischem Kali oder Natron sehr leicht aufgenom
kocht man die Auflösung, so scheidet sich nach kurzer Z
weisses Pulver ab, welches geglüht gelblich wird, ohne
hergehende Schwärzung, und, mit Salzsäure übergossen,
braust. Die Weinsteinsäure hat sich vollständig vom Zi
schieden; die Kohlensäure aber ist kein Zersetzungsproduc
selben, sondern rührt von etwas kohlensaurem, dem kausti
beigemengtem Natron her. Digerirt man kohlensaures N
mit weinsaurem Zinkoxyd, so entweicht Kohlensäure, al
der Lösung findet sich keine Spur Zink. Versetzt man ein
sung des weinsauren Zinkoxyds in Kali oder Natron mit abso
Alkohol, so scheidet sich eine sirupsdicke Masse aus, w
durch Abgiessen von der darüberstehenden Flüssigkeit ge
und in Wasser gelöst, beim Verdampfen nur eine sirup
Masse ohne Krystalle zurücklässt.

Weinsaures Quecksilberoxydul fällt als weissgraues k
linisches Pulver nieder, wenn man salpetersaures Queck
oxydul mit weinsaurem Kali oder mit Weinsäure versetzt.
Salz bleibt eine Zeit lang in der Flüssigkeit suspendirt, se
sich aber beim Erwärmen der Flüssigkeit sogleich auf dem
des Gefässes. Nach längerem Kochen mit Wasser erhält i
frei von den beigemengten Fällungsmitteln. Es ist unlös
kaltem wie heissem Wasser; von Kali oder Natron wird es
in Quecksilberoxydul zersetzt.

Weinsaures Quecksilberoxyd fällt beim Vermischen
salpetersauren Quecksilberoxydlösung mit weinsaurem I
eine weisse zusammengebackene Masse, welche schwer s
einer grossen Menge Wasser zu vertheilen ist. Nach län
Kochen verwandelt sie sich in ein weisses schweres Pulve
selbe erhält man sehr fein, mit Körnern von Rübsamengrö
termischt, wenn salpetersaures Quecksilberoxyd mit We
versetzt wird. Getrocknet ist es mattweiss mit einem Sti
Gelbe, unlöslich in Wasser; beim Uebergiessen mit kaust
Alkali wird es rothschwarz, es zerlegt sich in Quecksilb
und Quecksilberoxydul.

Weinsteinsaures Silberoxyd scheidet sich beim Zusa
weinsaurem Kali zu salpetersaurem Silberoxyd als weiss
stallinisches, atlasglänzendes Pulver aus. Es ist fast un

in Wasser, von kaustischem Kali und Natron wird es schon in der Kälte sogleich zersetzt. Die Lösung desselben in Ammoniak lässt, wenn sie gekocht wird, nach kurzer Zeit metallisches Silber fallen, welches zum Theil die Wände des Gefässes mit der glänzendsten Metallschicht überzieht. Es scheint sich dabei aus dem weinsauren Ammoniak das Ammoniaksalz einer anderen Säure zu bilden, welches in Wasser schwieriger löslich als das neutrale weinsaure Ammoniaksalz ist und aus der Flüssigkeit in feinen Krystallnadeln sich ausscheidet. Diese, in Wasser gelöst, geben mit Kalksalzen einen weissen amorphen Niederschlag, welcher von der weinsauren Kalkerde dadurch sich unterscheidet, dass er nicht krystallinisch zu erhalten ist, in Salzsäure sich schwieriger löst und aus dieser Lösung beim Absättigen mit Ammoniak schon herausfällt, während die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt. Durch Zerlegung von 3 Unzen salpetersauren Silberoxyds habe ich bis jetzt noch nicht so viel des Kalksalzes gewonnen, dass eine genauere Untersuchung damit anzustellen wäre.

Weinsaures Zinnoxydul fällt als weissgelbes Pulver beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Zinnchlorür und weinsaurem Kali. Es ist weder in heissem noch kaltem Wasser löslich, Alkalien lösen es auf und Alkohol fällt aus der Lösung eine schleimige weisslich-gelbe Masse, die weder durch Abdampfen im Wasserbade, noch unter der Luftpumpe zum Krystallisiren zu bringen ist.

Weinsaure Thonerde ist leicht löslich und man stellt sie am leichtesten durch Auflösen von Thonerdehydrat in Weinsäure dar. Die Lösung wird bekanntlich von Alkalien nicht gefällt; weinsaure Alkalien lösen Thonerdehydrat im Kochen nicht unbeträchtlich auf, in der Kälte nicht. Uebergiesst man eine solche alkalische Lösung mit Alkohol, so scheiden sich ölartige Tropfen aus, die sich auf dem Boden des Gefässes zu einer zusammenhängenden Masse ansammeln. Diese, von der überstehenden Flüssigkeit befreit und wieder in Wasser gelöst, trocknet beim Verdunsten zu gummiartiger Consistenz ein, ohne Spur von Krystallisation; sie enthält Kali oder Natron.

II.

Von den Doppelsalzen, welche die Wein- und Traubensäure nach der Analogie des Brechweinsteins bilden, sind schon meh-

rere untersucht. Wir kennen Verbindungen des weinsauren Na-
trons, Ammoniaks, Silberoxyds, Bleioxyds und der Baryter
mit weinsaurem Antimonoxyd*), in welchem Falle die erstg
nannten Basen die Stelle des Kali's im *Tartarus antimonialis* ei
genommen haben, und umgekehrt sind auch derartige Doppel
salze dargestellt, in denen das Antimonoxyd durch eine ander
Basis, welche 3 Atome Sauerstoff enthält, ersetzt wird. Unte
diesen letzteren ist unzweifelhaft die interessanteste die arsenig
Säure, deren Verbindung mit Weinstein Mitscherlich**) zu
erst bekannt gemacht hat.

Um die Analogie der Traubensäure mit der Weinsäure in Be-
zug auf ihre Eigenschaft, derartige Doppelsalze zu bilden, zu
studiren, habe ich einige ihrer Verbindungen mit alkalischen Ba-
sen und arseniger Säure darzustellen versucht***). Die Resul-
tate dieser Versuche werde ich im Folgenden darlegen, und wenn
ich bei der Darstellung dieser Salze zu weitläufig sein sollte, so
möge dieses auf Rechnung des Umstandes gesetzt werden, dass
die Darstellung der Salze sehr schwierig, von Manchen neuerlich
vergeblich versucht und darum ihre Existenz überhaupt in Abrede
gestellt worden ist†).

Traubensaures Kali — arsenige Säure erhält man durch
Digestion von saurem traubensaurem Kali mit der entsprechenden
Quantität arseniger Säure, leichter jedoch, wenn man zu einem
Atom neutralen traubensauren Kali's ein Atom Traubensäure un
ein Atom arseniger Säure zusetzt. Am zweckmässigsten hab
ich es gefunden, zu der kochenden Lösung des neutralen traube
sauren Kali's in kleinen Portionen abwechselnd erst arsenig
Säure, dann Traubensäure zuzusetzen, und zwar so, dass ic
mit ersterer anfing und dieselbe immer bis zur letzten Portic

---

*) Vgl. Dumas u. Piria: *Sur les types chim.* in den *Ann. de chi*
et phys. 3. *Sér. T. V. p.* 375.

**) Vgl. Mitscherlich: Lehrbuch d. Chemie, II, 2. 2. Aufl. S. 49

***) Es war diese nochmalige Untersuchung, zu welcher ich dur
Herrn Geh. Rath Mitscherlich veranlasst wurde, wichtig wegen der g
nauen Bestimmung des Wassergehaltes dieser Salze und ihres Verhaltens b
einer Temperatur bis gegen 200° im Vergleich zu den entsprechenden wei
sauren Doppelsalzen.

†) Vgl. Fresenius in d. Annal. d. Chem. u. Pharm. XLI. S. 5.

Traubensäure vorherrschen liess. Die Lösung geschieht ausserordentlich schwierig, namentlich wenn die ganze Quantität Traubensäure auf einmal angewandt wird. Um eine Unze Säure mit den entsprechenden Mengen Kali und arseniger Säure zu vereinigen, bedarf es 3 — 4stündigen anhaltenden Kochens. Sollte sich zu viel saures Kalisalz ausscheiden, so ist es am besten, einen grossen Ueberschuss an Wasser zuzufügen und das Kochen bis zu einer gewissen nicht starken Concentration fortzusetzen. Es scheiden sich dann beim Erkalten grosse rhombische Prismen aus, die auf einer dicken Lage eines krystallinischen Salzes aufsitzen. Diese Lage zeigt beim Auseinandernehmen ebenfalls kleine prismatische Krystalle derselben Art, die übrige Masse aber besteht grösstentheils aus saurem traubensaurem Kali. Deshalb muss die den Boden des Krystallisationsgefässes bedeckende Kruste entweder durch Auslesen von den prismatischen Krystallen befreit, oder noch einmal in wenig heissem Wasser (wobei das zweifach-traubensaure Kali meist zurückbleibt) aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft werden. Das Erstere habe ich vorgezogen, weil beim Wiederauflösen ein grosser Theil des schon gebildeten Doppelsalzes sich wieder zersetzt.

Analyse der Krystalle:

1) 1,583 Gr., in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, gaben 0,647 Schwefelarsenik, und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit, im Wasserbade zur Trockne abgedampft, lieferte 1,0015 Gr. zweifach-traubensaures Kali, welches, vorsichtig geglüht und weiss gebrannt, mit Salzsäure versetzt und wieder geglüht, 0,377 Chlorkalium hinterliess.

2) 1,798 Gr., im Platintiegel im Wasserbade erhitzt, verloren 0,018 Gr., bei 90° — 100° im Sandbade 0,076, bei 100 — 160° 0,175 Gr.

3) 1,064 Gr. verloren im Chlorzinkbade, während trockne Luft über das fein gepulverte Salz gezogen wurde, bei 200° 0,1 Gr.

4) 0,8925 Gr., ebenfalls im Chlorzinkbade erhitzt, verloren bei 230° 0,084 Gr.

	I.		II.	III.	IV.	Bere[illegible]
Kali	15,784*)	15,062**)	—	—	—	1 At. = 15,[illegible]
arsen. Säure	32,831		—	—	—	1 At. = 32,3[illegible]
Traubensäure	44,462*)		—	—	—	2 At. = 43,3[illegible]
Wasser	—		9,733	9,398	9,412	3 At. = 8,8[illegible]

Formel: $\dot{K}\,\bar{U} + \ddot{A}s\,\bar{U} + 3\,\dot{H}$.

Der Ueberschuss an Traubensäure und Kali in Analyse 1 rührt wahrscheinlich daher, dass das im Wasserbade getrocknete zweifach-traubensaure Kali nicht ganz frei von mechanisch eingeschlossenem Wasser war.

Eigenschaften des Salzes. Es sind grosse, wohlausgebildete, bestimmbare Krystalle mit Perlmutterglanz der Flächen, den sie nach einiger Zeit zum Theil verlieren, indem sie stellenweise verwittern. Bis 100° erhitzt, verlieren die Krystalle 4,226 Proc. (ungefähr die Hälfte) ihres Krystallwassers, sämmtliches Wasser geben sie zwischen 155 — 170° ab; von da an können sie, ohne sich irgend zu verändern oder Wasser abzugeben, bis 250° erhitzt werden, dann färben sie sich bräunlich und bei 255° fangen sie an, Wasser- und brenzliche, knoblauchartig riechende Dämpfe zu verbreiten. Das seines Krystallwassers ganz beraubte Salz löst sich in wenig warmem Wasser vollständig auf, zersetzt sich aber, zur Krystallisation abgedampft, grösstentheils in zweifach-traubensaures Kali, welches zuerst in kleinen Krystallen sich ausscheidet, und in arsenige Säure, welche selbst bei einer starken Concentration der Flüssigkeit noch gelöst bleibt. Bei + 16° C. löst sich 1 Theil des Doppelsalzes in 7,96 Theilen Wassers.

Die Mutterlauge, aus welcher die ersten Krystalle erhalten waren, gab beim weitern Eindampfen noch kleine glasglänzende Krystalle derselben Form, die nicht verwitterten.

Traubensaures Natron — arsenige Säure. Dieses Doppelsalz lässt sich weit leichter darstellen als das vorhergehende. Ein Theil Traubensäure wurde in zwei Hälften getheilt, die eine

*) Nach Fresenius's Formel $\dot{K}\,\bar{U} + \dot{H}\,\bar{U}$ berechnet. Vgl. Annal. d. Chem. u. Pharm. XLI. S. 7.

**) Aus dem Chlorkalium berechnet.

davon mit Natron gesättigt, die andere nach und nach abwechselnd mit der arsenigen Säure zur kochenden Lösung der erstern zugesetzt und nur ein wenig eingedampft. Beim Erkalten setzte die Lösung schöne, gut ausgebildete Krystalle ab, die Mutterlauge gab beim weiteren Eindampfen noch eben solche, aber kleinere und mehr glasglänzende Krystalle, und fast die ganze Quantität der angewandten Traubensäure, des Natrons und der arsenigen Säure wurde als Doppelsalz gewonnen.

Analyse der Krystalle:

1) 2 Gr. gaben 0,802 Gr. Schwefelarsenik und 1,292 Gr. krystallisirtes zweifach-traubensaures Natron; dieses, durch Glühen zersetzt, mit Salzsäure übergossen und geglüht, gab 0,3835 Chlornatrium.

2) 1,158 Gr. wurden, nach Entfernung der arsenigen Säure vermittelst Schwefelwasserstoff, durch essigsaure Kalkerde gefällt; der Niederschlag, gewaschen und geglüht, lieferte 0,37 Gr. kohlensaure Kalkerde; die vom traubensauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, geglüht und mit Wasser ausgezogen, das vom kohlensauren Kalk durch Filtration getrennte kohlensaure Natron betrug 0,204 Gr.

3) 2,2025 Gr., sehr fein gerieben, verloren im Wasserbade und im Sandbade bei 100° 0,2345 Gr., bei 105 — 115° 0,277, von da ab bis 150° 0,3195 Gr. Von hier an wurde das Erhitzen ohne merklichen Verlust bis 230° fortgesetzt, dabei aber fing das Salz an, auf dem Boden des Platingefässes eine theilweise Zersetzung zu erleiden.

4) 1,625 Gr. wurden, fein gepulvert, im Chlorzinkbade während des Herüberleitens eines trocknen Luftstromes bis 230° erhitzt. Zwischen 130 und 135° hatte das Salz alles Wasser abgegeben; bei 230° gewogen, betrug sein Verlust 0,232 Gr. Von hier ab liess es sich ohne weitern Verlust bis 275° erhitzen, dann wurde es zersetzt.

5) 1,21 Gr., ebenfalls fein gepulvert, verloren im Chlorzinkbade bei 135° 0,177 Gr. und gaben, bis 220° erhitzt, nichts weiter ab.

	I.		II.	III.	IV.	V.
Natron	10,516*)	10,218**)	10,319	—	—	—
arsen. Säure	32,935		—	—	—	—
Traubensäure	44,909*)		41,969	—	—	—
Wasser	—		—	14,506	14,276	14,628,

nach der Formel $\dot{Na}\,\bar{U} + \ddot{As}\,\bar{U} + 5\,\dot{H}$.

		Berechnet.	In 100 Theilen.
1 At.	Natron	390,9	10,140
1 -	arsen. Säure	1240,08	32,169
2 -	Traubensäure	1661,42	43,102
5 -	Wasser	562,40	14,589.

Die Traubensäure und das Natron in Analyse 1 sind etwas zu hoch ausgefallen, wahrscheinlich aus demselben Grunde, der schon beim Kalisalze angeführt ist.

Eigenschaften des Salzes. Es bildet grosse, gut bestimmbare luftbeständige Krystalle mit lebhaftem Perlmutterglanz der Flächen. Bis 100° erhitzt, verliert es 10,646 Proc., ungefähr 4 Atome seines Krystallwassers, bis 130° giebt es den Rest ab, bei 275° zersetzt es sich. Wird das entwässerte Salz mit kaltem Wasser übergossen, so löst es sich unter Wärmeentwickelung leicht auf und krystallisirt aus der Lösung in derselben Form, aber mit reinem Glasglanz seiner Flächen wieder heraus, fast ohne einen Verlust der angewandten Quantität. Es ist in 14,59 Theilen Wassers von + 19° C. löslich.

Traubensaures Ammoniak — arsenige Säure. Auf dieselbe Weise, wie die eben angeführten, erhält man auch dieses Doppelsalz, aber in weit geringerer Ausbeute. Denn sobald zu dem neutralen traubensauren Ammoniak die andere Quantität Traubensäure nebst der entsprechenden Menge arseniger Säure zugesetzt wird, scheidet sich zweifach-traubensaures Ammoniak aus und diess lässt sich nicht verhindern, selbst wenn man zu dem neutralen Salz viel Wasser, dann erst einen Antheil arseniger Säure und nach langer Digestion erst die übrige Traubensäure zusetzt. Das zweifach-traubensaure Ammoniak kann selbst

---

*) Aus dem zweifach-traubensauren Natron $\dot{Na}\,\bar{U} + \dot{H}\,\bar{U} + 2\,\dot{H}$ berechnet. Vgl. Fresenius a. a. O.

**) Aus dem Chlornatrium berechnet.

nach stundelangem Kochen mit hinreichender arseniger Säure nicht aufgelöst werden; ist es daher abfiltrirt und die Flüssigkeit ein wenig eingedampft, so scheidet sich das Doppelsalz in grossen Krystallen aus, die frei von jeder Einmengung sind.

Analyse:

1) 1,446 Gr. gaben 0,679 Schwefelarsenik und 0,927 gut krystallisirtes zweifach-traubensaures Ammoniak.

2) 1,052 Gr. sehr wenig verwitterte Krystalle verloren im Wasserbade 0,003 Gr. und im Sandbade zwischen 90 und 100° 0,032 Gr.

3) 0,707 Gr. verloren im Wasserbade 0,0015 Gr., zwischen 100 und 110° 0,029 Gr.; im letztern Falle wurde ein angefeuchtetes rothes Lakmuspapier, welches über dem Tiegel lag, blau.

	I.	II.	III.	Berechnet nach der untenstehenden Formel.
Ammoniak	9,987	—	—	9,478 = 1 At.
arsen. Säure	37,720	—	—	37,117 = 1 -
Traubensäure	50,697	—	—	49,726 = 2 -
Wasser	—	3,041	4,101	3,366 = 1 -

$$\mathrm{N H_3 \dot{H} \bar{U} + \ddot{A}s \bar{U} + \dot{H}}.$$

Eigenschaften. Das Doppelsalz krystallisirt in gut bestimmbaren, wohl ausgebildeten Krystallen, welche, der Luft ausgesetzt, nach kurzer Zeit verwittern. Es ist in 10,62 Theilen Wasser von + 15° C. löslich. In Wasser gelöst und zur Krystallisation abgedampft, zersetzt es sich meistentheils, wie das Kalisalz, man erhält nur wenig der angewandten Krystalle wieder. Etwas über 100° erhitzt, verliert das trockne Salz neben Wasser auch Ammoniak.

Zur Vergleichung mit den entsprechenden weinsauren Doppelsalzen der Alkalien mit arseniger Säure versuchte ich nun diese darzustellen, allein es glückte mir nur, eine Verbindung von Ammoniak darzustellen. Obwohl dieses Salz schon bekannt ist, so halte ich, da Mitscherlich keine genaueren Notizen davon in seinem Lehrbuche gegeben hat, es doch nicht für unzweckmässig, seine Darstellungsweise und Eigenschaften ausführlicher zu beschreiben. Man erhält dieses Salz nur sehr schwierig, es bedarf lange anhaltenden Kochens, ehe die nach dem Atomgewicht zusammengemischten Bestandtheile sich lösen.

Zur Krystallisation abgedampft, bildet sich auf der Lösung zuerst eine Kruste von saurem weinsaurem Ammoniak, dem etwas arsenige Säure beigemischt ist. Entfernt man dieselbe und dampft weiter ein, so bildet sich eine neue, und diess wiederholt sich drei-bis viermal, bis man aus dem geringen Reste der concentrirten Mutterlauge sehr grosse und gut bestimmbare Krystalle von lebhaftem Glasglanz erhält, die sehr leicht, in der warmen Hand augenblicklich, verwittern. In Bezug auf ihre Zersetzbarkeit theilen sie die Eigenschaften des traubensauren Ammoniakdoppelsalzes, sind aber leichter in Wasser löslich als dieses. Ihre Zusammensetzung wurde ganz dem analogen traubensauren Salze entsprechend gefunden:

1) 2,107 Gr. gaben 1,015 Schwefelarsenik und 1,33 gut krystallisirtes zweifach-weinsaures Ammoniak.
2) 1,981 Gr. frisch bereitete und sogleich zwischen Löschpapier sorgfältig getrocknete Krystalle verloren im Wasserbade 0,033 Gr., zwischen 100 und 105° 0,0925 Gr., wobei aber Ammoniak wegging.

	I.	II.		
Ammoniak	9,823*)	—	9,478	
arsen. Säure	38,688	—	37,117	Formel
Weinsäure	49,918*)	—	49,726	$\not{N}H_3\dot{H}\bar{T} + \ddot{\ddot{A}}s\,\bar{T} + \dot{H}$.
Wasser	—	4,164	3,366.	

Der Ueberschuss an arseniger Säure in Analyse 1 rührt wohl daher, dass das angewandte Salz sehr verwittert war.

Den angeführten Versuchen zufolge verhält sich die Traubensäure in ihren Verbindungen mit einer alkalischen Basis und arseniger Säure anders als die Weinsäure in ihren Salzen mit Kali, Natron, Baryterde u. s. w. und Antimonoxyd. Ja, sie würde sich sogar in ihren Verbindungen mit den fixen alkalischen Basen und arseniger Säure anders verhalten als in den Verbindungen mit den fixen Alkalien und Antimonoxyd, aus welchen, den gewöhnlichen Angaben zufolge, bei höherer Temperatur 2 Atome Wasser aus der Constitution der Traubensäure austreten sollen. Ob die Weinsäure in ihren Verbindungen mit Kali oder Natron und arseniger Säure ein eben solches Verhalten zeige, war

*) Aus dem zweifach-weinsauren Ammoniak $\not{N}\not{H}\;\dot{H}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$ *berechnet.*

sehr wissenswerth, allein ich habe mich bis jetzt nur mit der Verbindung von weinsaurem Ammoniak mit arseniger Säure, die schön krystallisirt, beschäftigt, und das Ammoniaksalz konnte ja keinen Anhaltepunct geben, da es schon wenig über 100° Ammoniak verliert. Mit der Kali- und Natronverbindung, welche letztere besonders in gut bestimmbaren Krystallen zu erhalten ist, bin ich beschäftigt Versuche anzustellen, eben so mit den zweierlei Verbindungen, welche das traubensaure Kali mit dem traubensauren Antimonoxyd liefert und welche die Eigenschaft der Verbindungen des traubensauren Kali's mit arseniger Säure, bei erhöhter Temperatur aus der Constitution der Säure kein Wasser abzugeben, zu theilen scheinen.

LVI.

Ueber den Mannit.

Von

Knop u. *Schnedermann.*

(Götting. gel. Anzeigen. 109. Stück. Den 8. Juli 1844.)

Der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen ist am 24. Juni von dem Prof. Wöhler die folgende Mittheilung über eine im academischen Laboratorium von den Herren Knop und Schnedermann ausgeführte Untersuchung über den Mannit gemacht worden.

Vor einiger Zeit hatten dieselben den Schwammzucker aus *Agaricus piperatus* untersucht und waren dabei zu dem Resultate gekommen, dass derselbe in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem Mannit vollkommen übereinstimmt, namentlich auch, wie dieser, im reinen Zustande nicht gährungsfähig ist. Dasselbe hatten schon vor längerer Zeit Liebig und Pelouze*) bei dem Schwammzucker aus *Cantharellus esculentus* und *Clavellaria coralloides* gefunden, woraus es sehr wahrscheinlich wird, dass überhaupt die in vielen Pilzen enthaltene süsse Substanz, die von Braconnot entdeckt und unter dem

---

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XIX. S. 288.

Namen Schwammzucker beschrieben wurde, nichts Anderes wie Mannit ist.

Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung wurden Knop und Schnedermann veranlasst, über den Mannit einige Versuche anzustellen, bei denen sie fanden, dass aus demselben durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Säure entsteht. Letztere, die *Mannitschwefelsäure*, machten sie nun zum Gegenstande fernerer Versuche. Dieselben ergaben, dass diese Säure, sowohl im isolirten Zustande wie in ihren Salzen, sich sehr leicht zersetzt und dass deshalb ihre Zusammensetzung, wenigstens ihr Gehalt an Wasserstoff, nicht wohl ausschliesslich durch directe Analysen mit Sicherheit bestimmt werden kann, sondern zugleich aus der Art ihrer Bildung und der Zusammensetzung des Mannits gefolgert werden muss. Indess schienen sie doch bestimmt auszuweisen, dass die Entstehung dieser Säure aus Mannit nur dann erklärbar ist, wenn man in demselben 4 oder 8 Atome Kohlenstoff annimmt. Die bis jetzt vorhandenen Analysen des Mannits stimmen mit einer solchen Voraussetzung weniger gut überein wie mit der Formel $C_6 H_{14} O_6$, welche man bisher ziemlich allgemein als die des Mannits angenommen hat. Dieses veranlasste sie, den Mannit nochmals zu analysiren. Derselbe wurde dazu aus Manna durch Ausziehen mit Alkohol dargestellt, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann in Wasser gelöst, woraus er beim langsamen Verdunsten in zolllangen durchsichtigen und vollkommen farblosen prismatischen Krystallen sich abscheidet, die mit wenigem Wasser rasch abgespült und dann getrocknet wurden. Die mit Anwendung von Sauerstoffgas ausgeführten Analysen gaben die nachstehenden Resultate, denen das Mittel aus den früher von Liebig *) ausgeführten Analysen beigefügt ist.

I. 0,767 Grm. gaben 1,116 Grm. Kohlensäure und 0,533 Grm. Wasser.

II. 0,5535 Grm. gaben 0,805 Grm. Kohlensäure u. 0,381 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischer Zusammensetzung:

---

*) Annal. der Pharm. Bd. IX. S. 25.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Liebig:
8 At. Kohlenstoff	39,71	39,73	39,71	39,47
18 At. Wasserstoff	7,42	7,71	7,64	7,71
8 At. Sauerstoff	52,87	52,56	52,65	52,82.

Diese Analysen entsprechen ebenfalls am besten der Formel $C_6 H_{14} O_6$, welche 39,60 Proc. Kohlenstoff und 7,68 Proc. Wasserstoff voraussetzt. Inzwischen lässt sich, wie erwähnt, die Zusammensetzung der Mannitschwefelsäure mit dieser Formel nicht in Einklang bringen. Ihre Salze enthalten nach den von Knop und Schnedermann angestellten Analysen auf 1 Atom der Base 4 Atome Kohlenstoff, und da bei ihrer Bildung aus dem Mannit blos die Elemente von Wasser austreten und sie bei ihrer Zersetzung unter Aufnahme von Wasser wieder in Mannit und Schwefelsäure zerfällt, so scheint daraus zu folgen, dass auch der Mannit 4 Atome Kohlenstoff enthält. Die Formel $C_4 H_9 O_4$ ist nun von denen, die 4 Atome Kohlenstoff enthalten, die einzige, welche dem Resultate der Analyse einigermaassen entspricht; sie enthält indess eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen, welches allen bisherigen Erfahrungen zuwider ist und welches veranlasst hat, sie zu verdoppeln und die oben berechnete Formel $C_8 H_{18} O_8$, die einzige, welche zugleich den Analysen des Mannits und denen der Mannitschwefelsäure entspricht, als die des Mannits anzunehmen.

Die Mannitschwefelsäure bildet sich, wenn man Mannit in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Bei dieser Auflösung entwickelt sich nichts Gasförmiges, man bemerkt keinen Geruch, und bei Anwendung von reinem Mannit entsteht eine ganz klare und ungefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser sich ohne Trübung mischen lässt. Wird sie nach dem Verdünnen mit Wasser in gelinder Wärme mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, so erhält man eine farblose schwach saure Flüssigkeit, die das Bleisalz der Mannitschwefelsäure aufgelöst enthält. Durch Fällen dieser Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas wird die Säure im isolirten Zustande erhalten, als eine stark sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit. Sie ist indess sehr leicht zersetzbar und zerfällt wieder in Man-

nit und Schwefelsäure, wenn man ihre Auflösung durch Verdunsten zu concentriren sucht.

Die Salze der Mannitschwefelsäure erleiden ebenfalls sehr leicht eine Zersetzung, wobei ein schwefelsaures Salz gebildet und Mannit und freie Schwefelsäure abgeschieden werden. Nur die Salze der stärkeren Basen lassen sich einigermaassen rein in fester Form darstellen. Sie scheinen nach der Formel $\dot{R}_2 \dddot{S}_4 + C_8 H_7 O_6$ zusammengesetzt zu sein, wonach bei der Bildung der Mannitschwefelsäure aus 1 Atom Mannit die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten; vielleicht enthalten sie sämmtlich 1 Atom Wasser, so dass ihre Zusammensetzung der Formel $\dot{R}_2 \dddot{S}_4 + C_8 H_7 O_6 + \dot{H}$ entspräche.

Mannitschwefelsaures Kali. Man erhält es, indem man die Lösung des Blei- oder Barytsalzes möglichst genau mit schwefelsaurem Kali ausfällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in sehr gelinder Wärme verdunstet und lässt dabei einen farblosen oder schwach gelblichen Sirup zurück, welcher nach wochenlangem Stehen bei 50 bis 60° zu einer gesprungenen, durchscheinenden, gummiähnlichen Masse austrocknet, die an der Luft rasch zerfliesst, sich in Wasser mit grösster Leichtigkeit auflöst und in Alkohol unlöslich ist. So dargestellt, reagirt das Salz nur schwach auf Schwefelsäure. Es hat folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
2 At. Kali	26,38	25,98
8 — Kohlenstoff	13,44	14,13
14 — Wasserstoff	1,95	2,40
18 — Sauerstoff	40,24	—
4 — Schwefel	17,99	17,45.

Mannitschwefelsaures Natron wird wie das Kalisalz erhalten, dem es in seinen Eigenschaften vollkommen gleicht. Nach dem Eintrocknen enthielt es ebenfalls eine Spur von Schwefelsäure. Die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.	
2 At. Natron	19,19	18,70	18,98
8 — Kohlenstoff	14,75	14,48	—
14 — Wasserstoff	2,14	2,47	—
18 — Sauerstoff	44,17	—	—
4 — Schwefel	19,75	—	—

Das *mannitschwefelsaure Ammoniak* ist dem Kali- und Natronsalz sehr ähnlich, lässt sich indess nicht ganz trocken darstellen, indem es sich beim Verdunsten zum grössten Theil zersetzt.

Mannitschwefelsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz, indem man die mit Wasser vermischte Auflösung von Mannit in Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt und filtrirt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme scheiden sich fortwährend geringe Mengen von schwefelsaurem Baryt ab. So weit verdunstet, bis sie anfängt, sich mit einer Haut zu überziehen, setzt sie beim Erkalten das Salz zum Theil in kleinen krystallinischen Körnern ab. Noch weiter eingetrocknet, erstarrt sie während des Erkaltens zu einer gallertähnlichen Masse, die durch etwas schwefelsauren Baryt getrübt ist und die nach dem völligen Austrocknen in gelinder Wärme eine weisse, gesprungene Substanz bildet. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich und wird dadurch aus seiner Lösung in Wasser, wenn man sie warm damit vermischt, beim Erkalten als weisses, undeutlich körnig krystallinisches Pulver gefällt. Es ist sehr leicht zersetzbar und bräunt sich schon im Wasserbade unter schwacher Entwickelung von schwefliger Säure. Es hat folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
2 At. Baryt	36,76	36,35
8 — Kohlenstoff	11,54	11,19
14 — Wasserstoff	1,68	2,03
18 — Sauerstoff	34,56	—
4 — Schwefel	15,46	15,32.

Mannitschwefelsaures Bleioxyd. Es wird wie das Barytsalz dargestellt. Verdampft man die Auflösung in gelinder Wärme, so scheidet sich fortwährend schwefelsaures Bleioxyd in geringer Menge daraus ab, und es bleibt eine terpentinähnliche Masse zurück, die sich in der Wärme nicht weiter eintrocknen lässt, ohne sich gänzlich zu zersetzen. Vermischt man die etwas concentrirte Auflösung mit dem mehrfachen Volumen starken Alkohols, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich das Salz nach und nach in klaren ölartigen Tropfen absetzt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet dieses ölartige Liquidum nach und nach zu einer gelblichen, durchaus amorphen Masse aus, die an der Luft feucht wird und in Wasser mit Zu-

rücklassung von etwas schwefelsaurem Bleioxyd sich auflöst. Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
2 At. Bleioxyd	45,85	44,38
8 — Kohlenstoff	9,88	9,48
14 — Wasserstoff	1,44	—
18 — Sauerstoff	29,60	—
4 — Schwefel	13,23	—

Das Kupfer- und das Silbersalz der Mannitschwefelsäure sind ebenfalls leicht löslich in Wasser, zersetzen sich aber noch leichter als das Bleisalz und können deshalb nicht in fester Form rein erhalten werden.

LVII.

Ueber das Chinon.

Von

Wöhler.

(Götting. gel. Anzeigen. 117. Stück. Den 22. Juli 1844.)

Der königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen ist am 24. Juni von dem Prof. Wöhler eine Vorlesung: „Untersuchungen über das Chinon" vorgelegt worden, aus der wir hier einen gedrängten Auszug mittheilen.

Die Thatsachen, die den Gegenstand dieser Arbeit ausmachen, sind ursprünglich aus einer Untersuchung der Destillationsproducte der Chinasäure hervorgegangen. Das nähere Studium der sogenannten Brenzchinasäure führte auf die Entdeckung von Körpern und Verwandlungs-Erscheinungen, deren merkwürdiger Zusammenhang mit dem von Woskressensky entdeckten *Chinon* *) sogleich in die Augen fiel und Veranlassung

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXVII. S. 268. Der von W. für diesen Körper vorgeschlagene Name *Chinoyl* kann nicht beibehalten werden, da mit der Endigung *yl* jetzt allgemein ein organisches Radical bezeichnet wird, was das Chinon nicht ist. Ich gebe daher dem letzteren, von Berzelius vorgeschlagenen Namen den Vorzug.

gab, dieses zu dem eigentlichen Mittelpunct der Untersuchung zu machen.

1) *Destillationsproducte der Chinasäure.* Krystallisirte Chinasäure, in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzt, fängt bei ungefähr 280° an gelb und braun zu werden unter beständigem Kochen, herrührend theils von Wasser, theils von der Entwickelung eines blassblau brennenden Gases. Bei Erhöhung der Temperatur erscheint ein gelbliches, sehr krystallinisches Sublimat, welches allmählig wieder schmilzt, in öligen Streifen als Liquidum überdestillirt und zu einer blassgelben, körnigen, sehr leicht schmelzbaren Masse wieder erstarrt. Der schwarzbraune Rückstand in der Retorte bläht sich zuletzt so stark auf, dass die Zersetzung nicht ganz bis zu Ende geführt werden kann.

Das so erhaltene Destillat ist ein Gemenge von mehreren Körpern; es enthält, ausser einer nicht näher untersuchten theerartigen Substanz, *Benzoësäure*, *Carbolsäure*, *salicylige Säure*, *Benzol* und als Hauptbestandtheil einen neuen krystallisirenden Körper, der unter dem Namen *farbloses Hydrochinon* weiter unten näher beschrieben wird.

Die Trennung dieser Stoffe wurde dadurch bewirkt, dass das Destillat zunächst in Wasser aufgelöst, von dem sich dabei abscheidenden Theer getrennt und die Lösung dann der Destillation unterworfen wurde, wobei Carbolsäure, salicylige Säure und Benzol übergingen. Aus der zurückbleibenden Lösung krystallisirte beim Erkalten die Benzoësäure und aus der Mutterlauge davon zuletzt das farblose Hydrochinon, das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurde. Der näheren Beschreibung dieses Körpers musste eine nähere Betrachtung der Zusammensetzung des Chinons vorausgeschickt werden.

2) *Chinon.* In Betreff der Darstellung dieses merkwürdigen Körpers, die der Verf. umständlich beschreibt, bemerkt er, dass dabei, wenn sie gut gelingen soll, genau die von Woskressensky angegebenen Gewichtsverhältnisse von Chinasäure, Braunstein und Schwefelsäure beobachtet werden müssen. Der Verf. hebt es hervor, dass es wohl wenige Körper geben möge, die eine so grosse Krystallisationsfähigkeit besitzen wie das Chinon. Bei der Sublimation sowohl als aus seiner heissen Lösung in Wasser erhält man es leicht in zolllangen Prismen von sehr schön gelber Farbe. Auch nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer

höchst krystallinischen Masse. Sein Gas reizt äusserst stark Nase und Augen und hinterlässt eine ähnliche Wirkung wie Jod oder Chlor.

Aus den Resultaten dreier sehr gut übereinstimmender Analysen hat Woskressensky die relative Atom-Zusammensetzung des Chinons zu $C_3 H O$ berechnet, und nach späteren Untersuchungen *) scheint er als den Ausdruck des absoluten Atomgewichtes die Formel $C_{12} H_4 O_4$ anzunehmen. Allein der gefundene Kohlenstoffgehalt war in allen Analysen grösser als der nach jener Formel berechnete. Dieser Umstand, so wie die mit dieser Formel weniger gut in Einklang zu bringende Zusammensetzung der folgenden Verbindungen, machte es wahrscheinlich, dass für das Chinon eine andere Formel berechnet werden müsse. Eine neue, mit grosser Sorgfalt angestellte Analyse gab einen noch etwas höheren Kohlenstoffgehalt, als die nach $C = 75{,}12$ umgerechneten Analysen von Woskressensky im Mittel gegeben hatten. Die daraus erhaltenen Zahlen entsprechen am besten der Formel $C_{25} H_8 O_8$, die der Verf. für den richtigeren Ausdruck der Zusammensetzung des Chinons hält.

3) *Farbloses Hydrochinon.* Dieser Körper ist, wie bereits erwähnt, das Hauptproduct von der trockenen Destillation der Chinasäure. Mit der grössten Leichtigkeit kann es aber auch unmittelbar aus Chinon hervorgebracht werden, wenn man diesem Wasserstoff zuführt.

Es entsteht, wenn man eine gesättigte Chinonlösung mit Jodwasserstoffsäure vermischt, wobei sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod sogleich braun färbt. Beim Verdunsten bleibt es in farblosen Krystallen zurück.

Es entsteht ferner, wenn man in eine Chinonlösung Tellurwasserstoffgas leitet, wobei sogleich reines Tellur als graue schwammige Masse gefällt wird. Aus der abfiltrirten farblosen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten das Hydrochinon.

Am besten bereitet man es, indem man in eine warm gesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt sein kann, schwefligsaures Gas leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Nach dem Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt das Hydrochinon, ohne dass die schwe-

---

*) Dies. Journ. Bd. XVIII. S. 419.

felsäurehaltige Mutterlauge zersetzend darauf einwirkt. Trockenes schwefligsaures Gas ist ohne Wirkung auf Chinon.

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sehr regelmässigen sechsseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche; es ist ohne Geruch, es schmeckt süsslich, reagirt nicht sauer, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bedeutend mehr in der Wärme. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. In einem Rohr erhitzt, zieht es sich an den Wänden hinauf, aber zwischen zwei Schalen geschmolzen, sublimirt es sich in glänzenden Krystallblättern ganz wie Benzoësäure. Plötzlich über seinen Verflüchtigungspunct erhitzt, zersetzt es sich partiell in Chinon und in grünes Hydrochinon.

Mit Ammoniak färbt sich die Lösung des Hydrochinons an der Oberfläche sogleich braunroth, was sich dann rasch durch die ganze Flüssigkeit fortsetzt. Beim Verdunsten bleibt eine braune, huminähnliche Masse. Auch mit anderen Basen konnten nicht constante Verbindungen hervorgebracht werden.

Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd färbt sich mit Hydrochinon-Lösung sogleich tief safrangelb. Beim Erhitzen scheidet sich daraus rothes Kupferoxydul ab, unter Verflüchtigung von Chinon.

Die Analysen dieses Körpers gaben für seine Zusammensetzung die Formel $C_{25}\ H_{12}\ O_8$.

Er ist also Chinon plus 4 Aequiv. Wasserstoff.

4) *Grünes Hydrochinon.* Diese schöne Substanz entsteht, wenn man der vorhergehenden Wasserstoff entzieht oder dem Chinon Wasserstoff im Ausscheidungszustande zuführt, aber nicht so viel, dass sich das farblose Hydrochinon bilden kann. In allen Fällen, wo das grüne entsteht, scheidet es sich krystallisirt ab, indem sich die Flüssigkeit momentan schwärzlich-roth färbt und dann auf einmal mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen erfüllt, die selbst bei kleinen Mengen nicht selten zolllang werden. Sind die auf einander wirkenden Flüssigkeiten zu verdünnt, so scheidet es sich nicht ab, es zersetzt sich dann und man bemerkt den Geruch des Chinons. Man filtrirt die Krystalle ab, wäscht sie aus und lässt sie an der Luft oder über Schwefelsäure trocknen. Folgende Arten seiner Bildung sind von dem Verf. beobachtet worden:

Aus dem farblosen Hydrochinon entsteht es am leichtesten und sichersten, wenn man seine Lösung mit Eisenchlorid vermischt. Es entsteht ferner, wenn man in diese Lösung Chlorgas leitet oder sie mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder chromsaurem Kali vermischt. Aus dem Silbersalz wird dabei Silber metallisch gefällt, aus dem chromsauren Salze grünes Chromoxyd abgeschieden. Es entsteht sogar, wenn man mit jener Lösung Platinschwamm oder Thierkohle benetzt und der Luft aussetzt.

Aus dem Chinon erhält man es, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, die man zur Bildung von grösseren Krystallen auf einmal, jedoch nur in solcher Menge zusetzen muss, dass noch etwas Chinon unverändert bleibt, weil sonst die Wirkung weiter geht, bis zur Bildung des farblosen Hydrochinons. Die ameisensäurehaltige Chinonlösung, die man bei der Bereitung des Chinons erhält, verwendet man sehr zweckmässig zu dieser Darstellung des grünen Hydrochinons; das farblose ist damit weniger leicht zu bekommen.

Es bildet sich ferner, wenn man die Chinonlösung allmählig mit Zinnchlorür vermischt, oder wenn man Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul hineinlegt, oder wenn man, nachdem man sie mit Schwefelsäure schwach sauer und leitend gemacht hat, Zink hinein stellt oder den galvanischen Strom hindurch leitet.

Die merkwürdigste Bildungsweise des grünen Hydrochinons ist die durch wechselseitige Einwirkung des farblosen und des Chinons. Vermischt man die Lösungen beider, so vereinigen sie sich augenblicklich zu den grünen Krystallen, ohne Bildung eines anderen Productes. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan umgewandelt wird.

Das grüne Hydrochinon ist einer der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Es ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber wohl noch an Glanz und Schönheit der Farbe. Am ähnlichsten ist es hierin dem metallischen Goldgrün der Goldkäfer und der Colibrifedern. Die Krystalle sind stets sehr dünn, aber oft sehr lang. Bei starker Vergrösserung zeigen sich die feineren mit einer rothbraunen Farbe durchsichtig. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. Es ist leicht schmelzbar zu einem braunen Liquidum und sublimirt sich dabei partiell in grünen Blättchen, zum

Theil aber zersetzt es sich und entwickelt Chinon, welches sich in gelben Krystallen sublimirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem in bedeutender Menge und mit braunrother Farbe; beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus. Kocht man aber diese Lösung, so wird es ganz zersetzt, es destillirt Chinon über und es bleibt eine dunkel rothbraune Flüssigkeit zurück, die als Hauptbestandtheil farbloses Hydrochinon enthält. Zugleich enthält sie aber noch, ohne Zweifel als secundäres Zersetzungsproduct, eine braune, theerartige Substanz, die sich theils beim Erkalten, theils beim Vermischen mit Wasser abscheidet und die mit derjenigen identisch zu sein scheint, die man in dem rohen Destillationsproducte von der Chinasäure findet. In Alkohol und Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es mit seinem grünen Metallglanz unverändert und krystallinisch zurück, was besonders auf weissem Porcellan eine sehr auffallende und schöne Erscheinung darbietet.

In Ammoniak löst es sich mit tief grüner Farbe, die aber an der Luft sogleich in eine dunkel rothbraune überzugehen anfängt. Beim Verdunsten bleibt dann eine braune, ganz amorphe Masse.

Von schwefliger Säure wird das grüne Hydrochinon leicht aufgelöst und in farbloses verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet es unter allen den Umständen, unter denen aus dem Chinon das farblose Hydrochinon gebildet werden kann. Hiervon machen nur Jod- und Tellur-Wasserstoff eine Ausnahme, die das Chinon unmittelbar in farbloses Hydrochinon überführen.

Die Analysen dieses Körpers gaben für seine Zusammensetzung die Formel $C_{25} H_{10} O_8$. Er ist also Chinon plus 2 Aeq. Wasserstoff. Er könnte auch betrachtet werden als $C_{50} H_{20} O_{16}$, nämlich als eine Verbindung von Chinon mit dem farblosen Hydrochinon.

5) *Chlorhydrochinon.* Chinon, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wird sogleich grünlich-schwarz und löst sich dann auf zu einer anfangs röthlich-braunen, nachher farblos werdenden Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei kein Gas, man bemerkt keinen besonderen Geruch. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bleibt eine farblose, strahlig krystallinische Masse zurück. Diese ist das Chlorhydrochinon. Es ist schwer, dasselbe vollkommen farblos zu erhalten, gewöhnlich bekommt es

einen Stich in's Braune, denn schon während des Abdampfens pflegt sich die Flüssigkeit bräunlich zu färben.

Das Chlorhydrochinon bildet strahlig vereinigte Prismen, es riecht schwach, eigenthümlich und schmeckt süsslich und zugleich brennend. Es ist sehr leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. Etwas weiter erhitzt, verflüchtigt es sich und sublimirt sich in farblosen, glänzenden Blättern, jedoch stets unter partieller Zersetzung und Verkohlung, selbst in einem Strome von Kohlensäuregas. In Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in letzterem so leicht, dass es schon in seinem Gase zerfliesst. Seine Lösung in Wasser, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, reducirt sogleich metallisches Silber, welches sich theils als Spiegel, theils in Krystallflittern abscheidet; zugleich bemerkt man den Geruch des Chinons. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung dunkel braunroth, wird dann milchig und setzt dunkelbraune Oeltropfen ab, die sich nach kurzer Zeit in schwarzgrüne Krystallprismen verwandeln. In kaustischem Ammoniak löst es sich mit tiefblauer Farbe, die jedoch sogleich in Grüngelb und zuletzt in Braunroth übergeht.

Die Analysen dieses Körpers gaben dafür die Formel $C_{25}\ H_{10}\ O_8\ Cl_2$.

Es ist also grünes Hydrochinon plus 2 Aeq. Chlor.

Es wurde bereits angeführt, dass eine analoge Verbindung mit *Jod* nicht hervorgebracht werden kann. *Cyanwasserstoffsäure* ist ohne Wirkung auf Chinon.

6) *Sulfohydrochinon.* Mit diesem allgemeinen Namen bezeichnet der Verf. einige Körper, deren merkwürdige Bildungsweise deutlich zeigt, dass sie zu den vorhergehenden in einer sehr einfachen Beziehung stehen, die aber so leicht in einander übergehen, dass es nicht gelang, sie völlig unvermengt und unverändert zu erhalten. Diess hält er für den Grund der schlechten Uebereinstimmung der Analysen mit der berechneten wahrscheinlichen Zusammensetzung dieser Körper.

Braunes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man in eine gesättigte Lösung von Chinon in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet. Durch die ersten Blasen färbt sich die Flüssigkeit schön roth, dann tritt eine bräunliche Trübung ein, die bald bis zum starken, flockigen, rein braunen Niederschlag zunimmt. Man filtrirt ihn sogleich ab, wäscht ihn

aus und trocknet ihn. Durch weitere Einwirkung des Gases würde er in die folgende Verbindung überzugehen anfangen. — Trockenes Chinon wird durch trockenes Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Es ist eine dunkelbraune, pulverige, ganz amorphe Substanz, ohne Geschmack und Geruch. Es ist sehr leicht schmelzbar, es verbrennt unter Bildung von schwefliger Säure. In Alkohol ist es sehr leicht löslich mit einer tief gelbrothen Farbe; beim Verdunsten bleibt es amorph, glänzend und durchscheinend zurück.

Die Analysen dieses Körpers führten zu der Formel $C_{25}H_{11}O_7S_4$.

Ist diese Zusammensetzung, wie man aus der Bildungsweise vermuthen kann, die richtige, so entsteht er dadurch, dass zu 1 Aequiv. Chinon 4 Aequiv. Schwefelwasserstoff hinzutreten und 1 Aequiv. Wasserstoff mit 1 Aequiv. Sauerstoff als Wasser ausgeschieden werden. Er ist so zusammengesetzt, als wäre er eine Verbindung von 3 Aequiv. Schwefelwasserstoff mit einem Chinon, worin $\frac{1}{8}$ des Sauerstoffes durch Schwefel vertreten ist, $= C_{25}H_8O_7S + 3\,HS$.

Gelbes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man das braune in Wasser suspendirt, dieses bis etwa 60° erhitzt und Schwefelwasserstoffgas hinein leitet. Es verwandelt sich dann rasch in ein unbestimmt blassgelbliches Pulver, indem die ganze Flüssigkeit das Ansehen von Schwefelmilch annimmt. Eine partielle Verwandlung beginnt selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher es so schwer ist, die braune Schwefelverbindung frei von der gelben zu erhalten. Leitet man das Gas in eine fast siedende Chinonlösung, so tritt im ersten Augenblicke eine braune Trübung ein, die dann rasch in die gelblich-weisse übergeht, während sich zugleich ein Theil der hellen Schwefelverbindung in Gestalt einer bräunlichen, halb geschmolzenen, klebenden Masse absetzt.

Diese milchige Flüssigkeit lässt sich nicht filtriren, sie läuft milchig durch das Filter. Unter starker Vergrösserung sieht man, dass der gefällte Körper aus Kügelchen besteht, die in ungewöhnlich hohem Grade die sogenannte Molecülär-Bewegung zeigen. Mischt man aber zu der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure, so gerinnt sie gleichsam und lässt sich nun vollkommen klar filtriren. Die Molecülär-Bewegung hat nun ganz aufgehört und man sieht, dass die kleinen Theilchen sich nun gruppen-

weise an einander gelegt haben. Es sieht also fast aus, als ob der Zustand von Bewegung die Ursache sein könne, warum die kleinsten Theilchen gewisser Substanzen durch die Poren von Papier dringen.

Die so dargestellte Schwefelverbindung ist nach dem Trocknen ein unbestimmt gelbliches Pulver, das an der Luft gewöhnlich einen Stich in's Graugrüne annimmt. Sie ist bei ungefähr 100° schmelzbar und erstarrt zu einer braunen, amorphen Masse. Beim Verbrennen riecht sie nach schwefliger Säure. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist sie ohne Rückstand mit röthlich-gelber Farbe löslich; beim Verdunsten bleibt sie amorph zurück. Auch in Wasser ist sie löslich, besonders in siedendem; beim Erkalten trübt sich diese Lösung milchig, indem sich der grösste Theil der Verbindung wieder abscheidet. Beim Verdunsten dieser Lösung erleidet sie aber bald eine Zersetzung, es scheidet sich ein grünlicher schwefelhaltiger Körper ab und man bekommt zuletzt farbloses Hydrochinon.

Aufgelöst in Wasser, ist dieser Körper ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich mit einer Chinonlösung in das braune Sulfohydrochinon zu verwandeln, welches sich beim Vermischen der beiden Auflösungen in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlags von rein brauner Farbe abscheidet.

Das gelbe Sulfohydrochinon wird auch gebildet, wenn man Chinon mit gesättigtem farblosem Ammonium-Sulfhydrat übergiesst, womit es sich, unter Erhitzung, in eine gelbe Masse verwandelt, die sich in ausgekochtem siedendem Wasser mit tief rothgelber Farbe klar auflöst. Aus dieser Auflösung wird es durch Salzsäure als gelblich-weisser flockiger Niederschlag gefällt. Es entsteht ferner, wenn man in grünes Hydrochinon, in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Die Analysen dieses Körpers führten zu der Formel: C_{25} H_{12} O_7 S_5.

Die Annahme dieser Formel gründet sich auf die Bildungsweise dieses Körpers aus dem braunen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme, wobei der letztere die Elemente von noch 1 Aeq. Schwefelwasserstoff aufnehmen würde. Auch ist mit keiner anderen Formel die Bildung des braunen Körpers aus dem gelben und Chinon in Einklang zu bringen. Es vereinigen sich hierbei die Elemente von 4 Aeq. des gelben Kör-

ders mit denen von 1 Aeq. Chinon und bilden, unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser, 5 Aeq. der braunen Verbindung. Die gelbe kann also betrachtet werden als eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelwasserstoff mit dem Chinon, worin $\frac{1}{8}$ Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist $= C_{25} H_8 O_7 S + 4 HS$.

7) *Chlorsulfochinon.* Es giebt zwei Verbindungen dieser Art, die, ausser den Elementen des Chinons, noch Schwefel und Chlor enthalten. Die eine ist braun, die andere orangeroth.

Das *braune* Chlorsulfochinon entsteht als brauner, flockiger Niederschlag, wenn man die Auflösung des gelben Sulfohydrochinons oder die Flüssigkeit, die nach seiner Fällung durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt, mit Eisenchlorid vermischt, oder wenn man bis zu einem gewissen Grade Chlorgas hinein leitet. Nach dem Trocknen ist es ein hellbraunes Pulver, leicht schmelzbar und mit rothgelber Farbe löslich in Alkohol, nach dessen Verdunstung es amorph zurückbleibt.

Das *orangerothe* Chlorsulfochinon sieht ganz wie gefälltes Schwefelantimon aus. Es entsteht aus dem vorigen, wenn man Chlorgas im Ueberschuss in die Flüssigkeit hinein leitet, wobei sich die braune Farbe des Niederschlages allmählig in eine orangerothe umändert, ohne dass es nachher durch überschüssiges Chlor eine weitere Veränderung erleidet. In Wasser ist es mit bräunlich-gelber Farbe etwas löslich, die Lösung reagirt sauer, ohne Schwefelsäure zu enthalten. In Alkohol löst es sich mit gelber Farbe und bleibt amorph zurück. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich unter Entwickelung eines starken Geruchs, der an den gewisser flüchtiger organischer Chlorverbindungen erinnert.

Dieser Körper ist, wie die Analysen zu zeigen scheinen, $= C_{25} H_6 O_8 S_4 Cl$.

Es wurde bereits angeführt, dass *Tellurwasserstoffgas* mit Chinon keine ähnliche Verbindungen hervorbringt, sondern dass es dasselbe, unter Abscheidung von Tellur, in farbloses Hydrochinon verwandelt. *Arsenik-* und *Phosphor-Wasserstoffgas* sind ohne alle Wirkung auf Chinon.

Zur Uebersicht der Zusammensetzung der in dem Vorhergehenden abgehandelten Gruppe von Körpern folgen hier ihre Formeln unter einander aufgestellt, und darunter auch das von

Woskressensky entdeckte, ebenfalls in diese Reihe gehörende *Chlorchinon* *).

Chinon	$C_{25} H_8 O_8$
Grünes Hydrochinon	$C_{25} H_{10} O_8$
Farbloses Hydrochinon	$C_{25} H_{12} O_8$
Chlorhydrochinon	$C_{25} H_{10} O_8 Cl_2$
Chlorchinon	$C_{25} H_2 O_8 Cl_6$
Braunes Sulfohydrochinon	$C_{25} H_{11} O_7 S_4$
Gelbes —	$C_{25} H_{12} O_7 S_5$
Braunes Chlorsulfochinon	$C_{25} H_8 O_8 S_4 Cl$
Orangerothes —	$C_{25} H_6 O_8 S_4 Cl$.

Auf die Namen, die er gebraucht hat, legt der Verf. wenig Werth, er sieht sie nur als provisorische an, denn er glaubt nicht, dass man das grüne und das farblose Hydrochinon als Wasserstoff-Verbindungen, als Hydrate vom Chinon betrachten dürfe, so sehr auch die Art, wie sie sich bilden und wie sie in einander verwandelt werden, für eine solche Vorstellung sprechen mag. Gewiss ist es, dass in allen drei Körpern das relative Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff unverrückt bleibt und nur das des Wasserstoffes sich ändert, von dem 2 oder 4 Aequiv. hinzugefügt oder weggenommen werden können. Aber dieser hinzukommende Wasserstoff fügt sich dem übrigen in derselben Bedeutung hinzu, die dieser hat, er tritt zu diesem in dieselbe Atom-Gruppirung, es ist ein jeder dieser Körper eine Verbindung *sui generis*, sie sind nicht ungleiche Wasserstoff-Verbindungsstufen von einem und demselben zusammengesetzten Körper: oder, um eine andere Ausdrucksweise zu gebrauchen, Chinon und die beiden Hydrochinone sind die Oxyde von drei verschiedenen Radicalen, Chinon $= C_{25} H_8 + 8 O$, grünes Hydrochinon $= C_{25} H_{10} + 8 O$, farbloses Hydrochinon $= C_{25} H_{12} + 8 O$.

*) Dies. Journ. XVIII. S. 419. Nach seiner Analyse giebt Woskressensky dafür die Formel $C_{12} HO_4 Cl_3$; allein eben so gut stimmt damit die obige Formel. Was die Analyse, nach C = 75,12 berechnet, an Kohlenstoff zu wenig giebt, hat gewiss auch hier in einer unvollständigen Verbrennung dieser nicht leicht verbrennbaren Körper seinen Grund.

LVIII.

Ueber die Holzfaser und einige ihrer Verbindungen.

Von

Blondeau de Carolles.

(*Revue scient. et industr. No.* 45. *Sept.* 1843.)

(Auszug.)

Die Holzfaser ist im Pflanzenreiche so weit verbreitet, sie spielt in demselben eine so wichtige Rolle, dass sie eine genauere Untersuchung wohl verdient, um so mehr, da die Kenntniss dieses Körpers noch so unvollkommen ist, dass man genau weder seine Zusammensetzung, noch die Verbindungen, welche er einzugehen vermag, kennt. Diess bestimmte mich, die Untersuchung dieses Körpers wieder aufzunehmen.

Die Holzfaser der zur Verwendung in der Industrie zubereiteten Baumwolle, welche ich besonders untersucht habe, zeigt unter dem Mikroskope eine Reihenfolge kleiner länglicher Schläuche, welche fortlaufend mit einander verbunden sind und eine schwärzliche Substanz enthalten, welche Payen mit dem Namen der incrustirenden Substanz der kleinen Schläuche (*sclerogène*) bezeichnet. Diese Masse habe ich vollkommen nachgewiesen, indem ich die Baumwolle mit einer kräftigen Säure behandelte, welche die äussere, sie einschliessende Faser auflöst. Ich konnte mich so überzeugen, dass die Baumwolle kein homogener Körper ist, und man dürfte sich hieraus wohl die Abweichung erklären können, welche in den Angaben der verschiedenen Chemiker, welche sich mit der Analyse dieses Stoffes beschäftigt haben, stattfindet.

Was zunächst den von Payen nachgewiesenen Stickstoffgehalt der Holzfaser betrifft, so habe ich mich nach dem Verfahren von Lassaigne von der Anwesenheit desselben überzeugt; indessen fand ich, dass er nur zufällig und nicht in chemischer Verbindung darin enthalten ist. Das Stickgas ist frei und scheint sich im Innern der Schläuche zu befinden, um sie ausgedehnt zu erhalten. In der That, wenn man Holzfaser oder Stärke mit Schwefelsäure zerreibt, so bemerkt man, dass sich aus der Masse kleine Gasbläschen entwickeln, die beim Verdünnen mit Wasser

noch merklicher werden und aufgesammelt alle Eigenschaften des Stickstoffes zeigen.

Es scheint mir hiernach erwiesen, dass die Holzfaser aus einer organischen Substanz, welche im Innern mit Stickstoff erfüllt ist, besteht. Dieser letztere ist von einem Gewebe umgeben, welches blos Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Es sind eine grosse Anzahl Analysen über die Holzfaser geliefert worden, haben aber, wie man aus folgenden Zahlen leicht ersehen kann, zu wenig übereinstimmenden Resultaten geführt.

Analyse der Holzfaser.

	Von Gay-Lussac und Thénard.	Von Dr. Prout.	
Kohlenstoff	52	50	49,8
Wasser	48	50	50,2.

Analyse von Payen.

	Tannenholz.	Baumwolle.	Reisstroh.	Häutchen der *Conferva rivularis.*
Kohlenstoff	45,09	44,35	43,4	42,57
Wasserstoff	6,47	6,14	6,3	6,52
Sauerstoff	48,44	49,51	50,3	50,91
	100,00	100,00	100,0	100,00.

Diese grosse Verschiedenheit in den durch gleich tüchtige Chemiker erhaltenen Resultaten bestimmte mich, die Analyse der Holzfaser wieder aufzunehmen und diese Substanz mit so ängstlicher Sorgfalt zuzurichten, dass man sie für vollkommen rein annehmen kann. Ich kochte sehr weisse Baumwolle ungefähr eine halbe Stunde mit stark durch Schwefelsäure gesäuertem Wasser, ersetzte, nachdem sie dadurch zu einer Art Teig reducirt worden war, die obenstehende saure Flüssigkeit durch eine concentrirte Kalisolution und setzte das Kochen noch einige Zeit fort. Ich bemerkte, dass die alkalische Flüssigkeit einen löslichen Stoff aufgenommen hatte, welcher ihr eine gelbliche Färbung verlieh, und dass die Baumwolle, nachdem sie ihre weisse Farbe verloren, eine ziemlich deutlich graue Färbung angenommen hatte.

Die in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Substanz zeigte mir alle Eigenschaften eines harzigen Stoffes.

Hierauf liess ich eine Behandlung mit Wasser, alsdann mit Alkohol, Aether und von Neuem mit Alkohol und kochendem Wasser folgen, und nur erst nach Beendigung aller dieser Operationen glaubte ich meine Holzfaser für chemisch rein halten zu dürfen.

Nachdem ich die so zubereitete Baumwolle im luftleeren Raume bei 140° getrocknet hatte, unterwarf ich sie der Analyse. Hierbei brachte ich an das hintere Ende des Verbrennungsrohres, wie ich auch in der Folge immer that, etwas gut ausgetrocknetes chlorsaures Kali. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Holzfaser 0,303, Kohlensäure 0,451, Wasser 0,182.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,59	40,00
Wasserstoff	6,66	6,66
Sauerstoff	52,75	53,28
	100,00	99,94.

Diese Resultate führen für die Zusammensetzung der Holzfaser zu der Formel CH O. Dieser einfache Ausdruck wird nicht eher volles Vertrauen verdienen, als bis es gelungen ist, das Aequivalent der Holzfaser aus einer ihrer Zusammensetzungen zu bestimmen. Diess auszuführen, war meine Absicht, als ich die Zusammensetzungen bildete, deren Untersuchung uns jetzt beschäftigen wird.

Holzschwefelsaure Salze.

Wenn man in einem Mörser reine Holzfaser mit concentrirter Schwefelsäure zerreibt, so erhält man eine gummiartige Masse, welche nach und nach aus der lichtgelben in die dunkelviolette Färbung übergeht, während sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt. Die verschiedenen Färbungen, welche die durch die angegebene Behandlung erhaltene Masse annimmt, entsprechen den verschiedenen Condensationsstufen der Elemente der organischen Substanz, welche sich mit der Säure verbindet, und ich werde später Gelegenheit finden, diess noch mehr zu verdeutlichen.

Sobald die Masse fast vollkommen flüssig geworden ist, das heisst, sobald sie nicht mehr durch ihr Anhaften die Bewegung des Pistills im Innern des Mörsers erschwert, so giesst man die

Verbindung, welche sich gebildet hat, in eine ziemlich *bedeutende* Menge Wasser, damit sich während der Lösung die Temperatur nicht zu sehr erhöht; man erhält so eine gelbgefärbte Flüssigkeit, in welcher man einige Fragmente der organischen Substanz schwimmen sieht, welche die Säure nicht vollkommen angegriffen hatte. Durch die Sättigung dieser Lösung,, zum Beispiel durch kohlensaures Bleioxyd, scheidet man die überschüssige Schwefelsäure ab und bildet eine besondere Art der zuerst von Braconnot aufgefundenen Salze. Sie enthalten eine besondere Säure, deren Zusammensetzung er nicht bestimmte, die er aber *végéto-sulfurique* nannte.

Diese Verbindungen, welche ich ihrer Zusammensetzung wegen holzschwefelsaure Salze nennen werde, bilden sich, wie ich schon sagte, bei Sättigung der Verbindung der Holzfaser mit Schwefelsäure durch ein kohlensaures Salz. Wendet man kohlensaures Bleioxyd an, so bildet sich holzschwefelsaures Bleioxyd, welches wir jetzt untersuchen wollen. Das holzschwefelsaure Bleioxyd ist weiss und zieht die Feuchtigkeit der Luft mit grosser Leichtigkeit und in solchem Grade an, dass es sich zuletzt in derselben auflöst; die so gebildete Lösung erscheint sirupartig, fast wie in Wasser gelöstes Gummi. Diese in Wasser so lösliche Verbindung ist im Gegentheile fast unlöslich in Alkohol und Aether. Auf oben angegebene Art erhalten, muss man sie im luftleeren Raume, und zwar bei niedrigerer Temperatur als 100° concentriren; denn bei 100° verändert sie sich, ihre Farbe wird dunkler, geht von der weissen in eine gelbe über, und die Verbindung nimmt ein gummiartiges Ansehen an. Wenn dem holzschwefelsauren Salze dadurch, dass man es mehrere Tage im trocknen luftleeren Raume aufbewahrte, sein ganzes Wasser entzogen wurde, so erhält man eine weisse und zerreibliche Masse, welche, bis auf 100° erwärmt, sich erweicht und, wie schon erwähnt, eine dunkle Färbung annimmt. Geht man nur wenig noch über diese Temperatur, so zersetzt sie sich und bildet Kohlenoxydgas und Essigschwefelsäure, eine gelbliche flüchtige Flüssigkeit, deren lebhafter und durchdringender Geruch Thränen erregt. Diese Säure verbindet sich, bestimmte Salze bildend, mit den Basen. Ihre Zusammensetzung muss der der Campherschwefelsäure von Walter entsprechen, das heisst ein *Aequivalent* Schwefel muss ein Aequivalent Kohlenstoff ersetzen,

so dass ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_3 H_4 SO_6$ ausgedrückt werden würde.

Ich habe keine directe Analyse dieser Säure gemacht, wohl aber durch den Versuch erwiesen, dass man durch Destillation von holzschwefelsaurem Bleioxyd in einer kleinen Retorte als gasartige Producte Kohlenoxydgas und keine Kohlensäure oder schweflige Säure erhält; denn bringt man die Producte der Destillation in einer kleinen Glocke über Quecksilber mit einer sehr concentrirten Kalilösung zusammen, so erleiden dieselben keine Verminderung.

Das holzschwefelsaure Bleioxyd krystallisirt federartig. Wenn man die sirupartige Flüssigkeit, welche das organische Salz enthält, Behufs der vollkommenen Austrocknung unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, so bemerkt man nach Verlauf einiger Zeit, dass sich Krystalle bilden; in Folge der Austrocknung jedoch verschwindet das krystallinische Ansehn, und man sieht bald nichts mehr als eine homogene, weisse, sehr zerreiblich gewordene Masse.

Die Analyse der holzschwefelsauren Salze zeigt ihrer leichten Zersetzung und ihrer hygrometrischen Eigenschaft wegen einige Schwierigkeiten.

Um ihr chemisches Aequivalent zu bestimmen, bringt man die zuvor getrocknete und gewogene Substanz in eine Platinschale, welche man über der Spirituslampe erhitzt. Das holzschwefelsaure Salz erleidet bald eine Zersetzung, welche sich durch einen scharfen, Thränen erregenden Dampf zu erkennen giebt. Dieser Dampf, welcher aus einem Gemenge von Essigschwefelsäure und Kohlenoxydgas besteht, ist sehr entzündlich.

Hält man die Schale einige Zeit in einer hohen Temperatur, so verbrennt der Kohlenstoff der organischen Substanz. Nachdem man einige Tropfen Salpetersäure zur Vervollständigung der Verbrennung des Kohlenstoffes und Reoxydation des Schwefels, welcher sich mit einem Theile der durch den Kohlenstoff reducirten Base verbunden haben könnte, zugesetzt hat, bleibt nur ein schwefelsaures Salz der angewandten Base zurück.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	
Holzschwefelsaures Bleioxyd	1,8260 Gr.	0,609 Gr.	0,449 Gr.	0,309 Gr.	
Schwefelsaures Bleioxyd	0,5715 -	0,1905 -	0,145 -	0,095 -	
					Mittel.
Aequivalent	6063	6061	5874	6167	6041
Bleioxyd in 100 Theilen	23,02	23,02	23,74	22,61	23,09.

Es fragt sich hier, in welchem Zustande sich der Schwefel in den holzschwefelsauren Salzen befindet. Braconnot glaubt, dass er sich darin mit dem Sauerstoffe zu Unterschwefelsäure verbunden findet, und aus mehreren Gründen kann man annehmen, dass diess der Fall ist. Die Löslichkeit dieser Salze in Wasser, ihre leichte Zersetzung durch Hitze, sind hinreichende Gründe, um glauben zu machen, dass die Unterschwefelsäure in ihre Zusammensetzung eingehe. Es war jedoch wichtig, diess durch den Versuch nachzuweisen.

Auf in Wasser gelöstes holzschwefelsaures Bleioxyd liess ich einen Chlorstrom einwirken. Die Flüssigkeit trübte sich nicht und es bildete sich auch kein schwefelsaures Bleioxyd. Offenbarer Beweis, dass der Schwefel sich schon mit dem Sauerstoffe zu Schwefelsäure verbunden befand, und ich folgere hieraus, dass die zu untersuchende Verbindung eine den weinschwefelsauren Salzen analoge Zusammensetzung hat; die directe Analyse allein kann jedoch diese Meinung bestätigen.

Die Flüssigkeit war, nachdem ich in die Lösung des holzschwefelsauren Bleioxyds hatte Chlor eintreten lassen, stark sauer geworden. Es hatte sich Chlorwasserstoffsäure gebildet auf Kosten einer gewissen Anzahl Aequivalente Wasserstoff, welche sich mit dem Chlor verbunden hatten und durch eine gleiche Zahl Aequivalente von diesem letzteren ersetzt worden waren. Die Verbindung, welche sich hierbei erzeugt hat, ist gummiartig, transparent, hat einen kochsalzartigen Geschmack und zersetzt sich durch Einwirkung von Wärme leicht, indem das Chlor, welches in seine Zusammensetzung tritt, frei wird. Ich konnte ihre Analyse nicht vornehmen, bin jedoch fest überzeugt, dass die Substituirung des Wasserstoffes durch Chlor hier eben so geschieht wie bei der Essigsäure. Noch war das holzschwefelsaure *Bleioxyd* zu analysiren. Dasselbe verlangt seiner hygrometri-

men Eigenschaften wegen dabei besondere Vorsichtsmaassre-
ln. Um die Einwirkung der Luft möglichst zu vermeiden,
ss man diess Salz mittelst der Luftpumpe in einer kleinen Röhre
ocknen und alsdann mit einem gut trocknen Stöpsel ver-
liessen. Man wägt das organische Salz in dieser Röhre,
hüttet es alsdann in einen Mörser und bewirkt schnell das
ngen desselben mit bis auf 50 bis 60° erwärmtem Kupferoxyd.

Folgendes sind die Resultate zweier unter Anwendung dieser
sichtsmaassregeln ausgeführter Analysen.

I. Holzschwefelsaures Bleioxyd 0,461, Kohlensäure 0,337,
sser 0,186.

II. Holzschwefelsaures Bleioxyd 0,697, Kohlensäure 0,558,
sser 0,253.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	22,12	22,09	22,10
Wasserstoff	4,04	4,01	4,025.

Diese Zahlen, wie jene, welche ich früher angegeben habe,
sen mich für die Zusammensetzung des holzschwefelsauren Blei-
yds folgende Formel annehmen:

$$C_{18} H_{20} O_{20} 2 SO_3 PbO = C_{18} H_{18} 2 SO_3 PbO, 2 HO.$$

Diese Formel giebt als Aequivalent des organischen Salzes
e Zahl 5996, welche sehr wenig von der durch den Versuch
haltenen abweicht, und die durch die Analyse gefundenen Men-
n Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen ziemlich genau mit den
rch die Berechnung erhaltenen überein.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	22,10	22,51
Wasserstoff	4,02	4,16
Sauerstoff	32,16	33,28
Schwefelsäure	18,63	17,00
Bleioxyd	23,09	23,05
	100,00	100,00.

Man sieht aus vorstehenden Zahlen, dass die holzschwefel-
uren Salze sich der Classe der weinschwefelsauren, naphtalin-
hwefelsauren, cuminschwefelsauren etc. Salze anreihen, das
isst, dass die Menge des darin enthaltenen Schwefels durch
rei Aequivalente repräsentirt wird.

Der holzschwefelsaure Baryt zeigt Eigenschaften, we denen der vorhergehenden Verbindung analog sind; se Darstellung erfordert jedoch besondere Vorsichtsmaassrege weil er sich beim Einflusse der Luft zersetzt. Sobald die Lös der mit der Schwefelsäure verbundenen Holzfaser durch kohl sauren Baryt gesättigt worden ist, muss man sie so schnell möglich filtriren und sich beeilen, die filtrirte Flüssigkeit in luftleeren Raum zu bringen, denn ohne diese Vorsicht gen die in der Luft enthaltene Kohlensäure, die Flüssigkeit zu trüb und kohlensauren Baryt zu bilden. Wie diess aus folgenden Z len hervorgeht, entspricht die Zusammensetzung des holzsch felsauren Baryts vollkommen der, welche ich für das holzsch felsaure Bleioxyd angenommen habe.

Aequivalentbestimmung des holzschwefelsauren Baryts.

I. Holzschwefelsaurer Baryt 0,526, schwefelsaurer Baryt 0,135
II. — — 0,231 — — 0,060

	I.	II.	Mittel
Aequivalent des organischen Salzes	5717	5623	5670
Baryt in 100 Theilen	16,72	17,00	16,85

Die Analyse des holzschwefelsauren Baryts in dem Verbre nungsrohre gab mir folgende Resultate:

I. Holzschwefelsaurer Baryt 0,7135, Kohlensäure 0,65 Wasser 0,283.

II. Holzschwefelsaurer Baryt 0,697, Kohlensäure 0,61 Wasser 0,258.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	24,80	24,00	24,40
Wasserstoff	4,50	4,11	4,30.

Zur Darstellung der Zusammensetzung des holzschwefelsa ren Baryts führen uns diese Resultate zu folgender Formel:

$$C_{18}\,H_{18}\,O_{18}\,2\,SO_3\,BaO,\ 2\,HO.$$

Das Aequivalent der Substanz würde alsdann gleich der Z 5558 sein, und die Resultate der Analyse stimmen mit denen d Berechnung überein.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	24,40	24,30
Wasserstoff	4,30	4,50
Sauerstoff	34,40	36,00
Schwefelsäure	18,00	18,01
Baryt	16,86	17,20
	97,96	100,00.

Holzschwefelsäure. — Die holzschwefelsauren Salze sind wenig beständig; es geschieht oft, dass sie sich von selbst zersetzen. Diess ist zum Beispiel der Fall mit dem holzschwefelsauren Baryt, welcher, sobald er mit der Luft in Berührung kommt, sich trübt und kohlensauren Baryt und Holzschwefelsäure bildet; diess ist eine Einwirkung, welche durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$C_{18}\,H_{18}\,O_{18}\,2\,SO_3BaO,\ 2\,HO + CO_2 = C_{18}\,H_{18}\,O_{18}\,2\,SO_3\,2\,HO + CO_2\,BaO.$$

Das holzschwefelsaure Bleioxyd zeigt diese so eben erwähnte freiwillige Zersetzung nicht, sie geschieht aber, wenn man die wässrige Lösung lange mit der Luft in Berührung lässt; man erkennt die Zersetzung leicht daran, dass die Flüssigkeit, welche es enthält, vermöge der nun freien Holzschwefelsäure sauer wird.

Löst man holzschwefelsaures Bleioxyd in Wasser und lässt durch dasselbe einen Strom von Schwefelwasserstoff gehen, so fällt derselbe Schwefelblei und in der Lösung bleibt Holzschwefelsäure zurück, welche man durch Abfiltriren und Concentriren der Flüssigkeit in freiem Zustande erhalten kann.

Auf dem einen oder andern der angegebenen Wege erhalten, reinigt man diese Säure, indem man sie in Wasser löst und alsdann durch ein Gemenge von Alkohol und Aether, worin sie ganz unlöslich ist, fällt.

So dargestellt, erscheint die Holzschwefelsäure mit allen Eigenschaften einer starken Säure. Sie stumpft die Zähne stark ab und erinnert an den Geschmack noch nicht reifer Früchte; an dem herben Geschmacke jedoch, den sie im Munde lässt, bemerkt man sogleich, dass sich eine anorganische Säure in der Verbindung befindet. Diese Säure, welche in sirupartiger Form erscheint und durchaus nicht krystallisirt, zeigt jedoch in gewissen Theilen ihrer Masse kleine weisse Puncte, welche wirklich Spu-

ren von Krystallisation sind. Diese Neigung, welche sich auch im Safte der sauren Früchte findet, bemerkt man sehr leicht, wenn man eben Holzschwefelsäure in Wasser aufgelöst hat. Die krystallinischen Theilchen, viel fester beschaffen als die übrigen, widerstehen der Auflösung längere Zeit und werden alsdann von dem Reste der Säure, welcher sie umgab, getrennt.

Die Holzschwefelsäure ist zerfliesslich, zieht aus der Luft stark Feuchtigkeit an und zersetzt sich unter dem Einflusse der Wärme mit der grössten Leichtigkeit. Sowie man der Lösung salpetersauren Baryt oder basisch-essigsaures Bleioxyd zugesetzt hat, zersetzt sie sich, und der Niederschlag, welchen man erhält, besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd oder Baryt, und es bleibt in der Lösung eine organische Verbindung, welche nichts Anderes als Dextrin ist, zurück.

Ich habe keine besondere Analyse dieser Säure gemacht, da ihre Zusammensetzung durch die Analyse ihrer Salze vollkommen festgestellt war.

Der holzschwefelsaure Kalk erscheint eben so wie die vorhergehenden Salze in gummiartiger Form; er besitzt dieselben Eigenschaften, welche ich für die holzschwefelsauren Salze angegeben habe, das heisst, er ist sehr zerfliesslich, sehr löslich in Wasser und sehr leicht zersetzbar durch Einwirkung der Wärme. Ich habe sein Aequivalent bestimmt und seine vollständige Analyse gemacht. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

I. Holzschwefelsaurer Kalk 0,087, schwefelsaurer Kalk 0,015
II. — — 0,2235, — — 0,037.

	I.	II.	Mittel.
Aequivalent	5000	5200	5100
Kalk in 100 Theilen	7,17	6,84	7,00.

I. Holzschwefelsaurer Kalk 0,342, Kohlensäure 0,345, Wasser 0,166.

II. Holzschwefelsaurer Kalk 0,339, Kohlensäure 0,340, Wasser 0,159.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	27,48	27,43	27,45
Wasserstoff	5,39	4,86	5,12.

Diese Resultate führen für den holzschwefelsauren Kalk zu folgender Formel:

$$C_{18} H_{18} O_{18} 2 SO_3, 2 HO.$$

Diese Formel aber giebt als Aequivalent des organischen Salzes die Zahl 4958, welche sehr wenig von der, welche ich direct gefunden habe, abweicht, und ausserdem stimmen die Resultate der Analyse in hundert Theilen mit denen, welche die Berechnung giebt, überein.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	27,45	27,70
Wasserstoff	5,12	5,04
Sauerstoff	40,96	40,32
Schwefelsäure	19,70	20,20
Kalk	7,00	7,18
	100,23	100,44.

Durch die Prüfung der verschiedenen Verbindungen, welche der Analyse unterworfen wurden, habe ich nun bewiesen, dass die Holzfaser sich mit der Schwefelsäure verbunden hat, ohne irgend eine Veränderung in der Beschaffenheit oder dem Verhältnisse ihrer Elemente erlitten zu haben, denn diese letzteren finden sich unter einander immer in dem Verhältnisse:

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,67
Sauerstoff	53,36
	100,00.

In Folge dieser Resultate glaube ich mich berechtigt, zu schliessen, dass die Verbindungen, welche ich als holzschwefelsaure Salze bezeichnet habe, eine der der weinschwefelsauren Salze analoge Zusammensetzung haben, und dass in dem vorliegenden Falle die Holzfaser nur den Aether in der entsprechenden weinsauren Verbindung ersetzt. Später werden wir sehen, wie uns dieser Umstand die Verwandlung der Holzfaser und des Stärkemehls unter Einwirkung der Schwefelsäure in Krümelzucker zu erklären erlaubt.

Die Untersuchung des holzschwefelsauren Kalkes, welchen ich durch eine etwas verschiedene Darstellungsweise erhalten habe, hat mich zur Entdeckung unvorhergesehener Thatsachen geführt.

Ich habe den holzschwefelsauren Kalk auf drei verschiedene Arten dargestellt. Einmal sättigte ich, nachdem die Holzfaser durch Kneten mit concentrirter Schwefelsäure zu einem flüssigen Teige verwandelt worden war, unmittelbar mit kohlensaurem Kalke. Nach geschehener Sättigung brachte ich das Ganze auf ein Filter, durch welches eine farblose Flüssigkeit ging. Nachdem dieselbe im luftleeren Raume abgedampft worden war, bildete sie ganz weissen holzschwefelsauren Kalk. Mittelst eines so dargestellten Salzes erhielt ich vorstehende Resultate.

Auf etwas verschiedenem Wege kann man zwei andere Arten holzschwefelsaure Salze erhalten. Sobald man die Holzfaser vermittelst Schwefelsäure zu Brei verwandelt hat, überlässt man die Masse einige Zeit der Ruhe. In einem Falle setzte ich die Einwirkung zwölf, im andern vier und zwanzig Stunden lang fort; erst nach diesen beiden Zeiträumen bewirkte ich die Sättigung. Das erstere der so dargestellten Producte bildete eine sehr deutlich gelb gefärbte Flüssigkeit, welche durch das Filter, auf welches ich das Resultat der Sättigung durch kohlensauren Kalk gebracht hatte, durchging. Die Farbe der Flüssigkeit, welche ich zweitens aus der durch vier und zwanzigstündige Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser hervorgegangenen Verbindung erhielt, war dunkelschwarz. Jede dieser beiden Lösungen lieferte, dem Eindampfen und alsdann dem Austrocknen im luftleeren Raume unterworfen, viel weniger gefärbte holzschwefelsaure Salze, als es die Flüssigkeiten, in welchen sie gelöst waren, hätten erwarten lassen; beide besassen eine hellgelbe Farbe.

Um eine Verwechselung bei so wesentlich verschiedenen Substanzen zu vermeiden, werde ich den durch unmittelbare Sättigung des Productes der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzfaser erhaltenen holzschwefelsauren Kalk mit A, das holzschwefelsaure Salz, welches aus der zwölf Stunden nach der Umwandlung der Holzfaser zu Brei geschehenen Sättigung hervorging, mit B, und endlich die Verbindung, welche sich nach vier und zwanzigstündiger Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser bildete, mit C bezeichnen. Da wir jetzt die Beschaffenheit des holzschwefelsauren Salzes A kennen, so wenden wir uns zu den beiden andern holzschwefelsauren Salzen.

Das vorher gewogene und getrocknete holzschwefelsaure *Salz B* wurde in einer Platinschale über der Spirituslampe erhitzt;

Zersetzung offenbarte sich bald, und die Producte derselben igten dieselben Eigenschaften, welche ich schon erwähnt habe. s die Verbrennung des Kohlenstoffes vollkommen war, bemmte ich durch zwei Wägungen das Aequivalent der Substanz.

Holzschwefelsaurer Kalk B 0,370, schwefelsaurer Kalk 0,095.

Aequivalent 3377

Kalk in 100 Theilen 10,54.

Im Verbrennungsrohre verbrannt, lieferte dieselbe Substanz lgende Resultate:

Holzschwefelsaures Salz B 0,314, Kohlensäure 0,249, Wasr 0,125.

Kohlenstoff 21,65

Wasserstoff 4,45.

Diese letzteren Zahlen, so wie die, welche das Aequivalent s holzschwefelsauren Kalkes B giebt, erlauben, die Zusammentzung dieses Körpers durch folgende Formel auszudrücken:

$$C_{10}\,H_{10}\,O_{10}\,2\,SO_3\,CaO,\ 2\,HO.$$

Das heisst, sie ist der des holzschwefelsauren Salzes A gleich; befinden sich nur die Elemente der organischen Substanz, elche in diese letztere Verbindung eingehen, in derselben in nem Verdichtungszustande, welcher von dem der im holzschwelsauren Kalke A enthaltenen Elemente abweicht.

Vorstehende Formel giebt uns:

			Gefunden.	Berechnet.
C_{10}	=	750	21,60	21,65
H_{12}	=	150	4,36	4,45
O_{12}	=	1200	34,88	35,60
$2\,SO_3$	=	1002	28,90	29,60
Ca O	=	356	10,36	10,54
		3458	100,00	100,00.

Der vorher getrocknete, alsdann gewogene und der Hitze isgesetzte holzschwefelsaure Kalk C lieferte folgende Resultate:

Holzschwefelsaurer Kalk C 0,496, schwefelsaurer Kalk 0,185.

Aequivalent 2296

Kalk in 100 Theilen 15,50.

Die im Verbrennungsrohre ausgeführte Analyse derselben 'erbindung lieferte folgende Resultate:

Holzschwefelsaures Salz C 0,618, Kohlensäure 0,310, Wasser 0,157.

Kohlenstoff	13,75
Wasserstoff	2,81.

Diesen Resultaten nach würde die Formel für die Zusammensetzung des holzschwefelsauren Kalkes sein:

$$C_4 H_4 O_4 2 SO_3 CaO, 2 HO.$$

Man wird finden, dass die Resultate der Berechnung und der Untersuchung genau übereinstimmen. In diesem Falle drückt die Zahl 2333 das Aequivalent der Substanz aus, und seine Zusammensetzung würde in 100 Theilen folgende sein:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	13,75	12,85
Wasserstoff	2,81	3,21
Sauerstoff	22,48	25,68
Schwefelsäure	43,62	42,95
Kalk	15,50	15,25
	98,16	99,94.

Es ist nach den Resultaten, zu welchen wir gelangt sind, augenscheinlich, dass die Elemente, welche in die Zusammensetzung der Holzfaser eingehen, sich darin im einfachsten Verhältnisse befinden, das heisst, dass jedes von ihnen mit einem Aequivalente hinzutritt. Man könnte sie das organische Molecül nennen, welches sich je nach der Beschaffenheit der Einflüsse, denen es ausgesetzt ist, in verschiedenen Condensationsstufen befinden kann.

Aus den so eben angegebenen Resultaten dieser Untersuchungen geht noch hervor, dass eine starke Säure, sobald sie mit der Holzfaser in Berührung kommt, im Stande ist, den Condensationszustand der Elemente derselben zu verändern. So lieferte die Schwefelsäure, je nachdem sie eine mehr oder weniger lange Zeit auf die Holzfaser einwirkte, in dem einen Falle eine Verbindung, welche durch die Formel $C_{18} H_{18} O_{18}$, und im andern durch die Formel $C_4 H_4 O_4$ bezeichnet wird, und es ist wahrscheinlich, dass man, je nachdem man die Zeit, während welcher man die beiden Körper auf einander wirken lässt, verändert, *alle* zwischen den beiden erwähnten liegenden Condensations-

grade erhalten könnte. Dieses Condensationsgesetz der organischen Elemente ist von grossem Interesse. Denn mit dem Substitutionsgesetze vereinigt, gestattet es, die Bildung der verschiedenen. Zusammensetzungen der organischen Chemie zu erklären. Ich gedenke diess in einer anderen Abhandlung zu entwickeln.

LIX.

Chemische Untersuchung der Tagua-Nuss oder des „vegetabilischen Elfenbeins.“

Von

Arthur Connell.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag. and Journ. of Scienc. Third Series. No.* 157. *February* 1844.)

Diese merkwürdige Nuss kennt man jetzt recht gut, da sie vielfach zu den verschiedensten Verzierungen verarbeitet wird. Sie nimmt einen hohen Grad von Politur an und gleicht dem schönsten Elfenbein ungemein.

Die Nüsse, welche ich sah, variirten in der Grösse von der eines Taubeneies bis zu der eines Hühnereies. Sie sind mit einem braunen Oberhäutchen und einer äusseren dünnen Rinde bedeckt. Die innere Substanz der Nuss ist hart, dichtkörnig und für das unbewaffnete Auge im Gefüge gleichartig. Ihr specifisches Gewicht bei 53° F. ist 1,376.

Dr. Balfour, Professor der Botanik an der Universität zu Glasgow, war so gütig, mir mitzutheilen, dass dieses vegetabilische Elfenbein „der Eiweisskörper einer Palme, genannt *Phytelephas macrocarpa* sei, welche an den Ufern des Magdalenenflusses in der Republik Columbia vorkommt. Die Eingebornen nennen sie *Tagua* oder *Cabeza de Negre* (Negerkopf).“

Cooper erklärte, dass ein kleines Stückchen dieser Substanz, unter dem Mikroskope beobachtet, als eine gleichartige Masse ohne irgend ein Zellen- oder anderes Elementargefüge

erschien, aber durch parallele Röhren, welche augenscheinlich mit einer öligen Flüssigkeit erfüllt waren, durchzogen würde. Nach einer früheren Analyse des Dr. Douglas Maclagan enthielt diese Substanz:

Harte Holzfaser	76,5
Pflanzeneiweiss	1,5
bitterer, in Wasser und Alkohol löslicher Stoff	2,5
Gummi mit phosphorsaurem Kalk	5,5
Asche	0,5
Feuchtigkeit	13,5
	100,0.

Der Hauptunterschied zwischen diesem und meinem eigenen Resultate rührt, glaube ich, von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen her, welche seit der Zeit, dass die obige Analyse gemacht wurde, von verschiedenen Chemikern vollkommener untersucht worden sind.

Ich bediente mich bei meiner Untersuchung der schönen Drehspäne des vegetabilischen Elfenbeins, welche ich von einem Arbeiter in London erhielt, der mit dem Schneiden desselben beschäftigt war. Diese Drehspäne fingen beim Erhitzen Feuer, brannten mit Flamme und hinterliessen wenig weisse Asche. Zwischen heisse Metallplatten gepresst, lieferten sie kein Oel, im Laufe der Analyse aber erhielt ich durch Lösungsmittel etwas fixes Oel. Durch die Destillation mit Wasser wurde kein flüchtiges Oel ausgezogen.

Der Gang der Analyse, welchen ich befolgte, war folgender: Das Pulver wurde zuerst so viel wie möglich in einem Mörser zerkleinert. Hierauf wurde es nach und nach mit mehreren Partien kalten Wassers gut abgerieben, dann damit eine Nacht über stehen und das in der milchigen Flüssigkeit mechanisch Schwimmende absetzen gelassen. Endlich seihte ich die Masse durch dicken Musselin und liess die Flüssigkeit setzen; die verschiedenen Solutionen wurden dann gekocht und schieden ein wenig geronnenes Pflanzeneiweiss aus. Ich wiederholte nun einen ähnlichen Zerreibungsprocess mit aufeinander folgenden Portionen kochenden Wassers und Absetzen wie zuvor.

Den mit kaltem und heissem Wasser zugerichteten Emulsionen setzte ich Essigsäure zu. Es erfolgte ein schnelles Gerinnen und ich erhielt eine ziemliche Menge einer stickstoffhaltigen Substanz, welche sowohl wegen der Art, in welcher sie erhalten worden war, als wegen ihres Verhaltens gegen die Reagentien, mit dem Legumin oder Pflanzenkäsestoff entweder identisch oder ihm sehr nahe verwandt ist.

Beim Verdampfen der Flüssigkeit, welche das Legumin geliefert hatte, erhielt ich eine gewisse Menge Gummi.

Dem Rückstande konnte durch längeres Kochen in einer beträchtlichen Menge Wasser kein anderer Stoff entzogen werden. Die getrocknete Masse behandelte ich hierauf mit heissem Alkohol, und ich erhielt durch das Abdampfen eine kleine Menge gelbes fixes Oel.

Verdünntes kaustisches Kali, durch gelinde Wärme unterstützt, nahm nichts weiter auf, und verdünnte Salzsäure löste blos Spuren eines oder zweier Stoffe, deren Beschaffenheit ihrer geringen Quantitäten wegen nicht bestimmt werden konnte.

Die zurückbleibende Substanz, welche mit vielen Lösungsmitteln behandelt worden war, hielt ich für Lignin oder Holzstoff. Stärkemehl wurde im ganzen Verlaufe der Analyse nicht gefunden.

Die Menge des Wassers wurde bei einer Hitze von 240° bestimmt und die Asche durch Verbrennung.

Die Resulate der Analyse waren folgende:

Gummi	6,73
Legumin oder Pflanzenkäsestoff	3,8
Pflanzeneiweiss	0,42
fixes Oel	0,73
Asche	0,61
Wasser	9,37
Lignin oder Holzstoff	81,34
	103,00.

In der Asche fand ich phosphorsauren Kalk, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensauren Kalk und ein wenig Kieselerde. Ein wenig vorhandenes Eisen rührte wahrscheinlich von den Werkzeugen des Drechslers her.

LX.

Ueber die Abweichungen in der Zusammensetzung der vom Meerwasser aufgelösten Luft, sowohl zu verschiedenen Stunden des Tages, als zu verschiedenen Zeiten des Jahres.

Von

Morren.

(*Compt. rend.* *XVII.* 26. *Dec.* 1843. *p.* 1359—63.)

Die analytischen Versuche, die über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an verschiedenen, von einander sehr entfernten Puncten in neuerer Zeit angestellt worden sind, und besonders die interessanten Resultate, welche man bei der Untersuchung der an der Oberfläche des Meeres eingesammelten Luft erhalten hat, haben mich bewogen, mit Sorgfalt die Umstände zu studiren, in Folge deren die Menge des Sauerstoffes und der Kohlensäure variirt, welche die durch das Meerwasser aufgelöste Luft enthalten kann, sowohl zu den verschiedenen Stunden des Tages, als auch in den verschiedenen Jahreszeiten. Die Resultate, welche ich erhalten habe, scheinen mir wichtig genug, dieselben schon jetzt mitzutheilen, indem ich mir vorbehalte, die ausführliche Tabelle über die von mir angestellten Versuche später zu liefern, nämlich das Detail der Zeitpuncte und der verschiedenen Verhältnisse der Fluth, der Temperatur und des Luftdruckes, unter welchen ich operirt habe, wenn ich den ersten Theil meiner Untersuchung beendigt haben werde, welches gegen Ende des nächsten Aprils der Fall sein wird.

Ich habe im Jahre 1841 anfangs in den *Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, später in den *Annales de Chimie et de Physique* eine Arbeit mitgetheilt, aus welcher ich in der Kürze die wichtigsten Resultate hier aufführen werde.

1) Die ruhigen süssen Gewässer halten unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, besonders wenn mikroskopische, grün gefärbte Thierchen in denselben verbreitet sind, ein Gas in Auflösung, in welchem die Mengenverhältnisse des Sauerstoffes und der Kohlensäure sehr variiren; der Stickstoff allein variirt sehr wenig.

2) Der Sauerstoff und die Kohlensäure sind in um so grösserer Menge in dem Wasser vorhanden, je mehr dieses dem Einflusse eines lebhaften Sonnenlichtes unterworfen ist. Der Sauerstoff und die Kohlensäure scheinen in einem gegenseitigen Verhältniss zu stehen, vielleicht weil die grünen mikroskopischen Thierchen unter dem Einflusse des Sonnenlichtes die in dem Wasser aufgelöste Kohlensäure zersetzen und den Kohlenstoff absorbiren. Der frei gewordene Sauerstoff befindet sich sodann in einem Zustande, welcher seine Auflösung im Wasser erleichtert.

3) Diese Oxygenation ist am schwächsten beim Aufgange der Sonne und am stärksten um 4 bis 5 Uhr des Abends (im Sommer). Eine bedeckte kalte und regnigte Luft macht die regelmässige Aufeinanderfolge dieser Erscheinung verschwinden. Wenn die Thierchen verschwinden, dann verschwindet auch das Maximum der Oxygenation mit ihnen.

4) Der erzeugte Sauerstoff kehrt grossentheils in die Atmosphäre zurück. Das letztere findet beständig statt sowohl des Tags wie während der Nacht, des Tags in wachsender, während der Nacht in abnehmender Menge.

5) Die grünen Thierchen sind also hinsichtlich dieser Erscheinung zu vergleichen mit den grünen Theilen der Pflanzen.

Die Anomalie, welche die Analyse der atmosphärischen Luft, die an der Oberfläche des Meeres gesammelt wurde, unter gewissen Umständen darzubieten scheint, hat mich bewogen, zu untersuchen, ob das Meerwasser nicht auch die Eigenschaft besässe, unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff zu erzeugen, eben so wie die süssen und stillstehenden Gewässer, in welchen diese Erscheinung noch bemerkbar ist, selbst wenn die Menge der grünen Thierchen nur klein ist.

Ich bedaure sehr, dass in der Abhandlung des Hrn. Lewy alle Umstände, welche der Operation vorhergingen und dieselbe begleiteten (die Stunde des Tages, der Zustand des Himmels und des Tages, derjenige des Himmels an den vorhergehenden Tagen, die verschiedene Farbe des Meerwassers u. s. w.), nicht mit grosser Genauigkeit angegeben worden sind; denn ohne Zweifel würde diess zur Erklärung verschiedener Thatsachen geführt haben, welche in seiner Abhandlung mitgetheilt sind.

Ich habe erst gegen Ende des Monats August Kenntniss bekommen von den Resultaten des Herrn Lewy, und ich bedaure

es sehr, denn an dem Ufer des Meeres zu Saint-Malo anwesend, würde ich sogleich die Untersuchungen haben anfangen können, welche sich jetzt dagegen erst von Ende September an datiren, wegen der nöthigen Zeit zur Einrichtung meiner Apparate, mittelst deren ich gegenwärtig mit der grössten Leichtigkeit operire und mit grosser Genauigkeit die Analyse der im Wasser aufgelösten Luft veranstalte. Ich werde hier nicht auf nähere Details eingehen, sondern behalte mir diese vor bis zur Veröffentlichung meiner vollständigen Untersuchung.

Ich habe also vom Ende September bis Donnerstag den 7. December den Gang studiren können, welchen unter den verschiedenen Verhältnissen, die dieser Zeitraum dargeboten hat, die durch das Meerwasser zu verschiedenen Zeiten des Tages aufgelösten Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlensäuremengen befolgen. Ich beschränke mich hier darauf, das Mittel der von mir erhaltenen Resultate mitzutheilen; ich werde diese auf eine ähnliche Weise anführen, wie ich oben bei den für die süssen und stillstehenden Gewässer gefundenen Resultaten gethan habe.

1) Das Meerwasser enthält unter dem Einflusse des directen und zerstreuten Sonnenlichtes, selbst wenn das Meer in Bewegung ist, Sauerstoff und Kohlensäure in veränderlicher Menge aufgelöst. Der aufgelöste Stickstoff verändert seine Menge sehr unbedeutend.

2) Nach mehreren aufeinanderfolgenden schönen Tagen nimmt die Menge des aufgelösten Sauerstoffes zu; bei dem intensivsten Sonnenlichte erreicht diese ihr Maximum.

3) Der Sauerstoff und die Kohlensäure scheinen in einem umgekehrten Verhältnisse zu einander zu stehen.

4) Die Oxygenation ist am schwächsten beim Aufgange der Sonne und am stärksten zwischen Mittag und 3 Uhr (nur in dieser Jahreszeit, denn ich glaube, dass im Sommer diese Stunde eine andere und sich der für die süssen Gewässer gefundenen annähern wird).

5) Die Mengen des Sauerstoffes und der Kohlensäure sind an einem ziemlich schönen Tage unter dem Einflusse des Lichtes, aber in der vorgerückten Jahreszeit, in welcher wir uns befinden (December), zu den verschiedenen Stunden des Tages folgendermaassen gefunden worden:

	Kohlensäure.	Sauerstoff.
Um 6 Uhr Morgens; hohe Fluth	13 Proc.	33,3 Proc.
Mittags; Wasser niedrig	7 -	36,2 -
Um 6 Uhr Abends; Wasser hoch	10 -	33,4 -

Diese Resultate sind die mittleren. Ich kann also hieraus mit Bestimmtheit schliessen:

1) Dass, weil ich niemals weniger als 33,3 Proc. Sauerstoff in dem vom Meerwasser aufgelösten Gase gefunden habe, dieses immer eine grössere Menge Sauerstoff enthält als die süssen Gewässer der Ströme und der Flüsse, da nach den Untersuchungen von v. Humboldt und Gay-Lussac diese letztern als Maximum nur 32 Proc. enthalten.

2) Dass in den Monaten October, November und December der Sauerstoffgehalt bis zu 36 und selbst 38 Proc. in den günstigsten Stunden anwachsen kann.

3) Dass die Menge der vom Meerwasser aufgelösten Kohlensäure, deren Minimum 6 bis 8 Proc. beträgt, immer beträchtlicher ist als die durch das Wasser der Flüsse und Ströme aufgelöste.

4) Dass die Anzahl der in dem Meerwasser gefundenen Thierchen zu klein ist, um diese Resultate zu erklären.

Diese Thatsachen, welche mir interessant erscheinen, nicht allein für die Physik der Erde, sondern auch für Lösung wichtiger Fragen der animalischen, wie der vegetabilischen Physiologie, verdienen auch an anderen Orten, entfernt von denen, wo ich meine Versuche anstelle, wiederholt zu werden. Es scheint mir nützlich zu sein für die Wissenschaft, dass diese selbigen Versuche sowohl an den Gewässern unserer und der nordischen Zone, als auch in den der Sonne benachbarteren und folglich dem Einfluss eines stärkeren Lichtes unterworfenen Meeren angestellt würden. Diese Untersuchungen, nützlich für die Erforschung der Constitution unserer Atmosphäre, werden ein grosses Licht werfen über die Gegenwart von Algen, von Zoophyten in gewissen Strichen des Oceans, und selbst von Fischen, welche eines hinlänglich sauerstoffhaltigen Wassers bedürfen, um zu leben. Das süsse Wasser, besonders wenn es eine Zeit lang unbewegt

erhalten worden ist, verliert an Sauerstoff; dieser Umstand wird also hauptsächlich die Ermattung der Wesen, die gewohnt sind, im Meerwasser zu leben, bewirken, wenn man dieselben in süsses Wasser bringt. Diese Erklärung wird sich noch derjenigen hinzufügen lassen, welche Hr. de Quatrefages über denselben Gegenstand gegeben hat.

LXI.

Wer hat die Eisensäure zuerst gesehen?

Nach Poggendorff's Annalen, Bd. LXII. S. 288 offenbar Eckeberg, denn er sagt in seiner Abhandlung: „Nähere Bestimmung einiger Eigenschaften der Yttererde etc. (*Kongl. Vetensk. Handl.* 1802. *S*6. 8. — Scheerer's Journ. Bd. IX. S. 607)," „dass er, als er den Gadolinit mit kaustischem Kali geschmolzen hatte, *eine alkalische Auflösung von dunkelrother Porlakfarbe bekam*, die ziegelrothen Eisenkalk absetzte." Und in einer Anmerkung fügt er hinzu: „Die rothe Farbe beruht nicht auf dem Braunstein, denn ich habe gefunden, dass schon das Eisen allein bei seiner Auflösung in kaustischer Lauge die schönste Purpurfarbe geben kann, wenn nämlich das Rösten vorhergegangen ist." Früher indessen kannte die Eisensäure bereits G. E. Stahl; er wusste, dass, wenn man Eisen mit Salpeter verkalkt und die Masse in Wasser giebt, das vom Salpeter übrig bleibende kaustische Alkali einen Theil des Eisens mit Amethyst- oder Purpurfarbe aufgelöst hält. Als zweite Vorschrift gab er dazu an, sehr verdünnte Auflösungen von Eisen in Salpetersäure nach kleinen Portionen in starke Kalilauge zu giessen, wo sich beim Umschütteln das Eisen mit blutrother Farbe auflöse. Vergl. Kopp, Geschichte der Chem. Bd. I. S. 192.

LXII.
Ueber die Spannkräfte der Wasserdämpfe.

Von

V. Regnault.

(*Compt. rend. T. XVIII. p.* 537 *).)

— — Gegenwärtige Untersuchung über die Spannkräfte des Wassers bei einer Temperatur zwischen — 30 und 150° machen einen Theil einer sehr ausgedehnten Arbeit aus, welche ich auf die Aufforderung der Central-Commission für die Dampfmaschinen angestellt habe, um experimentell die hauptsächlichsten physikalischen Elemente kennen zu lernen, welche man bei der theoretischen Berechnung der Dampfmaschinen anwenden muss, nämlich die Tension des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen, die latente Wärme und die Dichtigkeit des Dampfes bei verschiedenen Drucken etc. etc.

Durch die Nachricht, dass Hr. Magnus in Berlin ähnliche Versuche, doch in geringerer Ausdehnung, angestellt hat, bin ich bewogen worden, schon jetzt meine Resultate mitzutheilen. — Die ausführliche Beschreibung der Methode wird in den *Annales de Chimie et de Physique* mitgetheilt werden. Hier folgen nur die Zahlen, welche sich bei der Beobachtung ergeben haben.

1. Reihe.

Temperaturen.		Mittlere Temperatur.	Tensionen.
Th. No. 8.	Th. No. 7.		
Grad.	Grad.	Grad.	Mm.
0,00	0,00	0,00	4,695
0,00	0,00	0,00	4,665
0,00	0,00	0,00	4,675
20,16	20,18	20,17	17,62
20,14	20,18	20,16	17,64
23,59	23,59	23,59	21,66
23,57	23,58	23,57	21,62
23,45	23,52	23,48	21,56

*) Vergl. Magnus's Untersuchung über denselben Gegenstand in dies. Journ. Bd. XXXII. S. 1.

1. Reihe.

Temperaturen. Th. No. 8.	Th. No. 7.	Mittlere Temperatur.	Tensionen.
Grad.	Grad.	Grad.	Mm.
23,45	23,52	23,48	21,59
28,18	28,26	28,22	28,50
28,16	28,25	28,20	28,50
28,03	28,09	28,06	28,13
28,07	28,11	28,09	28,31
31,04	31,11	31,08	33,62
31,04	31,13	31,08	33,62
33,51	33,63	33,57	38,40
33,49	33,61	33,55	38,38
36,42	36,53	36,48	45,49
36,38	36,47	36,43	45,35
36,35	36,40	36,38	45,19
36,37	36,42	36,40	45,29
36,54	36,62	36,58	45,76
36,56	36,62	36,59	45,76
40,71	40,79	40,75	57,58
40,65	40,72	40,69	57,38
44,72	44,78	44,75	70,77
49,65	49,75	49,70	90,69
49,65	49,75	49,70	90,74

2. Reihe.

Th. No. 8.	Th. No. 7.	Mittlere Temperatur.	Tensionen.
0,00	0,00	0,00	4,65
0,00	0,00	0,00	4,65
0,00	0,00	0,00	4,65
19,81	19,83	19,82	17,26
19,82	19,84	19,83	17,26
19,82	19,85	19,83	17,26
22,68	22,73	22,70	20,56
22,69	22,73	22,71	20,58
22,70	22,74	22,72	20,56
24,65	24,68	24,67	23,07
24,65	24,69	24,67	23,10
24,67	24,70	24,69	23,15
28,83	28,87	28,85	29,50
28,83	28,86	28,84	29,46
28,83	28,86	28,85	29,48
33,81	33,84	33,82	39,09
33,81	33,84	33,82	39,11
18,31	18,35	18,33	15,84
18,34	18,36	18,35	15,84

2. Reihe.

Temperaturen. Th. No. 8.	Th. No. 7.	Mittlere Temperatur.	Tensionen.
Grad.	Grad.	Grad.	Mm.
18,36	18,37	18,36	15,84
18,38	18,38	18,38	15,88
20,99	20,97	20,98	18,60
21,00	20,98	20,99	18,54
21,01	20,99	21,00	18,60
25,48	25,47	25,48	24,35
25,50	25,49	25,49	24,35
25,52	25,50	25,51	24,41
25,56	25,51	25,53	24,45
32,16	32,21	32,19	35,86
32,18	32,21	32,20	35,88
30,94	30,96	30,95	33,42
30,94	30,98	30,96	33,48
30,94	30,99	30,97	33,50
30,97	31,00	30,98	33,48
30,97	31,00	30,98	33,54
34,18	34,22	34,20	40,22
34,18	34,23	34,21	40,26
34,19	34,24	34,22	40,28
37,22	37,25	37,23	47,50
37,22	37,25	37,23	47,44
37,22	37,25	37,23	47,46
39,39	39,39	39,39	53,34
39,37	39,41	39,39	53,36
39,43	39,44	39,43	53,50
39,44	39,46	39,45	53,76
42,58	42,63	42,61	63,22
42,57	42,62	42,60	63,14
42,56	42,61	42,59	63,26
42,57	42,63	42,60	63,26
16,49	16,50	16,50	14,05
16,50	16,52	16,51	14,09
16,54	16,55	16,54	14,07

3. Reihe.		4. Reihe.		5. Reihe.	
Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.	Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.	Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.
Grad.	Mm.	Grad.	Mm.	Grad.	Mm.
0,00	4,69	13,60	11,54	17,68	15,05
0,00	4,67	13,60	11,56	19,36	16,74
0,00	4,67	13,60	11,52	19,35	16,70
0,00	4,65	13,60	11,52	21,41	18,94
8,20	8,14	14,92	12,55	21,41	18,96
8,24	8,18	14,92	12,57	21,41	19,00
8,27	8,20	14,91	12,57	23,66	21,74
8,28	8,26	16,54	13,89	23,67	21,78
9,00	8,58	16,55	13,91	23,66	21,76
9,00	8,60	16,55	13,97	26,01	25,05
9,01	8,62	16,55	13,91	26,02	25,07
9,02	8,62	18,32	15,53	26,02	25,07
9,04	8,68	18,32	15,61	28,80	29,44
13,92	11,84	18,32	15,59	28,80	29,46
13,92	11,86	20,51	17,81	31,95	35,27
13,92	11,86	20,51	17,81	31,95	35,29
16,34	13,82	20,54	17,85	34,79	41,29
16,35	13,82	22,84	20,53	34,75	41,25
16,36	13,82	22,84	20,53	34,75	41,23
19,88	17,21	22,85	20,55	38,09	49,51
19,88	17,21	9,98	9,07	38,09	49,59
15,62	13,20	9,98	9,01	38,09	49,55
15,61	13,22	9,98	9,07	40,28	55,73
15,62	13,22	9,98	9,09	40,28	55,67
15,62	13,24	17,25	14,57	40,28	55,55
		17,25	14,55	46,20	75,76
4. Reihe.				46,24	75,96
		5. Reihe.		46,23	75,88
0,00	4,59			51,39	98,29
0,00	4,59	9,73	9,03	51,39	98,23
0,00	4,59	9,73	9,05	58,62	139,05
6,70	7,27	11,64	10,27	58,56	138,81
6,72	7,27	11,62	10,19	58,49	138,25
6,74	7,25	11,62	10,23	21,08	18,66
6,77	7,33	13,56	11,62	21,08	18,64
7,39	7,66	13,56	11,60	21,08	18,62
7,41	7,64	15,56	13,18	8,79	8,44
10,11	9,11	15,58	13,16	8,79	8,44
10,11	9.13	17,67	15,07	8,79	8,46
10,11	9,15	17,68	15,13	4,32	6,32

5. Reihe.

Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.
Grad.	Mm.
4,33	6,30
4,34	6,28
4,94	6,54
4,97	6,54
5,00	6,56
6,15	7,06
6,17	7,10
6,19	7,12
6,22	7,14
7,50	7,73
7,51	7,69
7,52	7,71

6. Reihe.

Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.
0,00	4,58
0,00	4,55
0,00	4,54
0,00	4,60
0,00	4,58
0,00	4,56
0,00	4,58
11,49	9,96
11,52	9,97
11,54	10,04
11,54	10,02
13,84	11,66
13,84	11,70

6. Reihe.

Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.
Grad.	Mm.
13,85	11,70
14,04	11,84
14,04	11,82
14,06	11,85
16,43	13,76
16,46	13,83
19,12	16,34
19,12	16,40
19,13	16,44
15,93	13,36
15,94	13,37
18,10	15,32
18,09	15,32
18,11	15,32
20,28	17,59
20,23	17,56
20,25	17,52
20,29	17,56
20,29	17,64
20,29	17,63
22,85	20,52
22,85	20,58
22,86	20,56
22,88	20,61
25,59	24,25
25,56	24,22
25,56	24,19
28,14	28,21

6. Reihe.

Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.
Grad.	Mm.
28,13	28,15
30,30	31,92
30,29	31,91
32,49	36,16
32,42	36,01
32,38	36,00
32,39	35,99
36,13	44,34
36,13	44,32
38,88	51,37
38,86	51,31

7. Reihe.

Temperatur. Th. No. 7.	Tensionen.
— 0,37	4,48
— 11,69	1,70
— 8,11	2,39
— 4,61	3,19
— 7,82	2,46
— 2,43	3,81
— 0,83	4,34
— 30,59	0,33
— 28,13	0,47
— 23,95	0,53
— 19,41	0,88
— 16,83	1,16
— 14,62	1,38
— 12,55	1,62

8. Reihe.

Temperaturen. Th. N.	Th. No. 2.	Tensionen.
Grad.	Grad.	Mm.
— 0,00	—	4,61
— 27,11	—	0,46
— 28,45	—	0,38
— 28,39	—	0,43
— 28,00	—	0,41
— 27,80	—	0,48
— 25,31	—	0,52
— 25,00	—	0,52
— 22,74	—	0,71
— 21,79	—	0,71
— 21,16	—	0,73
— 18,69	—	0,93
— 18,41	—	0,98
— 16,43	—	1,17
— 16,15	—	1,17
— 13,25	—	1,51
— 10,67	— 10,71	1,88
— 10,29	— 10,31	1,99
— 7,81	— 7,76	2,51
— 7,56	— 7,59	2,49
— 5,51	— 5,57	2,94
— 5,37	— 5,43	2,96
— 3,72	— 3,75	3,39
— 3,68	— 3,75	3,41

9. Reihe.

Temperaturen. Th. N.	Th. No. 2.	Tensionen.
— 0,00	—	4,54
— 0,00	—	4,54
— 0,00	—	4,54
— 0,00	—	4,58
— 0,00	—	4,58
— 0,00	—	4,57
— 0,00	—	4,58
— 32,84	—	0,27
— 32,78	—	0,28
— 32,26	—	0,29
— 30,67	—	0,33
— 30,89	—	0,32
— 30,46	—	0,33
— 29,66	—	0,34
— 23,23	—	0,61

9. Reihe.

Temperaturen. Th. N.	Th. No. 2.	Tensionen.
Grad.	Grad.	Mm.
— 23,00	—	0,66
— 23,71	—	0,57
— 23,51	—	0,59
— 22,27	—	0,66
— 22,10	—	0,66
— 20,49	—	0,76
— 20,28	—	0,72
— 18,78	—	0,91
— 18,59	—	0,89
— 17,32	— 17,43	1,01
— 17,10	— 17,14	1,04
— 14,36	— 14,44	1,34
— 14,17	— 14,26	1,38
— 12,53	— 12,59	1,61
— 12,26	— 12,32	1,63
— 10,60	— 10,65	1,97
— 10,47	— 10,49	1,99
— 7,84	— 7,90	2,40
— 7,64	— 7,73	2,40
— 6,37	— 6,38	2,79
— 6,39	— 6,41	2,82
— 6,20	— 6,24	2,83
— 4,87	— 4,86	3,20
— 4,82	— 4,84	3,20
— 3,64	— 3,64	3,47
— 3,51	— 3,52	3,52
— 2,16	— 2,11	3,91
— 2,38	— 2,40	3,85
Th. No. 7.		
+ 2,48	—	5,41
+ 2,24	—	5,31
+ 2,30	—	5,32
+ 3,84	—	5,95
+ 3,85	—	5,97
+ 5,90	—	6,91
+ 5,98	—	6,91
+ 7,96	—	7,94
+ 7,96	—	7,88
+ 7,95	—	7,92
+ 9,71	—	8,87
+ 9,70	—	8,87

10. Reihe.

Temperat.	Tensionen.
Grad.	Mm.
0,00	4,54
0,00	4,54
0,00	4,52
0,00	4,54
0,00	4,52
0,00	4,54
0,00	4,52
0,00	4,50
0,00	4,50
0,00	4,54
0,00	4,56
0,00	4,53
0,00	4,56
0,00	4,54
0,00	4,52
0,00	6,52
Th. No. 7.	
7,61	7,64
9,93	8,94
12,34	10,46
16,42	13,60

11. Reihe.

Temperat.	Tensionen.
41,74	59,46
47,16	80,19
62,03	136,04
71,44	248,17
78,94	340,30
84,15	419,65
87,48	476,46
89,75	519,51
91,29	550,30
92,39	573,97
93,64	601,97
94,85	628,63
95,81	653,04
96,76	676,18
98,67	724,28
100,18	765,11

12. Reihe.

Temperat.	Tensionen.
Grad.	Mm.
42,87	64,13
49,00	87,61
53,48	109,61
56,81	128,51
60,87	155,25
65,86	194,62
71,76	251,75
76,48	306,57
80,12	356,00
83,06	401,30
86,66	462,30
89,83	522,00
92,18	569,77
94,03	610,45
95,75	651,42
96,84	677,89
98,73	747,11
100,17	765,70
91,08	547,98
94,15	614,93
96,50	668,65
96,90	679,50
97,43	692,57
98,40	717,83
99,07	734,76
99,58	748,88

13. Reihe.

Temperat.	Tensionen.
47,06	79,69
46,96	79,53
52,16	102,82
52,48	104,79
62,54	164,93
62,75	169,32
70,28	236,62
70,60	239,78
75,18	291,31
75,32	293,12
79,50	348,16
82,80	397,74
84,90	432,29
90,68	539,51
93,60	602,08
96,76	676,29
99,89	760,48

14. Reihe.

Temperat.	Tensionen.
Grad.	Mm.
99,83	751,61
100,73	776,56
105,08	904,60
111,74	1131,47
116,07	1302,30
122,62	1601,05
128,50	1925,34
128,59	1930,25
131,37	2059,58
135,68	2373,22
138,31	2561,62
140,94	2757,43
143,88	2995,27
145,68	3149,85
147,47	3306,77

15. Reihe.

Temperat.	Tensionen.
99,75	750,96
110,67	1095,06
117,44	1364,84
119,25	1447,34
122,85	1618,72
126,17	1793,55
128,31	1909,25

16. Reihe.

Temperat.	Tensionen.
121,15	1529,80
123,93	1669,78
128,44	1915,54
130,18	2013,92
131,53	2098,05
133,25	2209,14
135,96	2386,96
137,66	2515,09
138,90	2598,79
138,70	2591,29
138,82	2596,89
141,57	2801,54
144,13	3010,12
145,75	3161,66
148,25	3360,74

Die Temperaturen sind mit dem Quecksilberthermometer bestimmt.

Sehr genaue Bestimmungen über die Tension des Wasserdampfes unterhalb 100° lassen sich bei der Bestimmung des Siedepunctes des Wassers machen auf verschiedenen Stationen bei der Besteigung hoher Berge. Mehrere Beobachtungen dieser Art sind bereits publicirt worden, indessen flössen dieselben kein grosses Zutrauen ein wegen der Unsicherheit über die Genauigkeit der angewandten Thermometer. Die HHrn. Bravais und Peltier haben auf mein Ersuchen die Güte gehabt, einige Beobachtungen dieser Art bei der Besteigung des Faulhorn während des Sommers 1842 zu machen.

Eine zweite Reihe von Beobachtungen ist durch Hrn. Marié, Prof. der Physik am Collége St. Etienne, bei der Besteigung des Pila gemacht worden. Diese stimmen sehr gut mit meinen Beobachtungen. Hingegen zeigen die Zahlen der HHrn. Bravais und Peltier sehr grosse Differenzen. In diesem Augenblicke kann ich diese Anomalie nicht erklären. Indess ist zu bemerken, dass ihr Thermometer sehr grosse Unregelmässigkeit in der Stellung des Nullpunctes zeigte.

Ich bin damit beschäftigt, die Spannkräfte mehrerer anderer Flüssigkeiten, von Salzlösungen und Gemischen verschiedener flüchtiger Flüssigkeiten zu untersuchen. — —

Schreiben des Hrn. Marié an Hrn. Regnault.

— — So oft ich konnte, tauchte ich mein Thermometer in schmelzendes Eis, unmittelbar nachdem ich es in siedendes Wasser getaucht hatte. Diese Vorsicht ist nothwendig, wie die Resultate nachweisen, da ausser den Veränderungen des Nullpunctes noch andere bemerkbare Störungen eintreten, die man verschiedenen Pressionen zuschreiben muss.

Lyon. Laboratorium der Faculté. 3. *Déc.* 1843.

T = 459,4° . . . 459,5 t = 14,6° . . . 14,95
T′ = 8,8° . . . 8,6 H = 759,2 Mm. . . . 758,713.

T, Temperatur des kochenden Wassers; T′ des schmelzenden Eises; t und H, Temperatur und Höhe des Quecksilbers im Barometer. Die Zahlen der zweiten Columne sind die auf 0° für t und H corrigirten.

T =	459,4° ...	459,5	t =	14,0° ...	14,35
T′ =	8,8° ...	8,7	H =	759,15 Mm. ...	758,663.

Lyon, *Fourvières am Fusse des Furens*, 3. *Déc.*

T =	457,3° ...	457,4	T =	457,35° ...	457,45
T′ =	8,85° ...	8,75	T′ =	8,9° ...	8,8
t =	6,00° ...	6,35	t =	6,1° ...	6,45
H =	746,4 Mm. ...	745,913	H =	746,4 Mm. ...	745,913.

Saint-Etienne, *collége*, 9. *Déc.*

T =	453,8° ...	453,9	T =	453,8° ...	453,9
T′ =	8,9° ...	8,8	T′ =	8,9° ...	8,8
t =	10,8° ...	11,15	t =	9,8° ...	10,15
H =	725,45 Mm. ...	724,963	H =	725,15 Mm. ...	724,663.

Barclon, *fabrique d'acier fondu sur le Furens*, 10. *Déc.*

T =	452,6° ...	452,7
H =	717,6 Mm. ...	717,113
t =	4,8° ...	5,15.

Roche-Taillée, 10. *Déc.*

T =	449,7° ...	449,8	T =	449,7° ...	449,8
T′ =	8,8° ...	8,7	T′ =	8,9° ...	8,8
t =	3,2° ...	3,55	t =	8,5° ...	8,85
H =	701,35 Mm. ...	700,863	H =	701,80 Mm. ...	701,313.

La Côte, *maison sur le Furens*, 11. *Déc.*

T =	445,6° ...	445,7
H =	680,85 Mm. ...	680,363
t =	5,6° ...	5,95.

Bessac, 10. *Décembre.*

T =	443,5° ...	443,6	T =	443,45° ...	443,55
T′ =	8,7° ...	8,6	T′ =	8,7° ...	8,6
t =	5,8° ...	6,15	t =	7,6° ...	7,95
H =	669,3 Mm. ...	666,813	H =	667,25 Mm. ...	666,763.

Ferme du Pila, 11. *Décembre.*

T =	441,6° ...	441,7	T =	441,6° ...	441,7
T′ =	8,7° ...	8,6	T′ =	8,65° ...	8,55
t =	3,2° ...	3,55	t =	4,0° ...	4,35
H =	656,7 Mm. ...	656,213	H =	656,6 Mm. ...	656,113.

Sommet du Pila, **11.** *Décembre.*

T = 43,5° ... 439,6
H = 646,55 Mm.... 646,063
t = 0,3° ... 0,65.

Ich bin von der ersten Beobachtung ausgegangen, um den Werth der Eintheilung auf meinem Thermometer zu berechnen. In der Voraussetzung, dass eine Verminderung von 27 Mm. des Druckes eine Erniedrigung von 1 Grad im Siedepuncte des Wassers bewirkt, so war die Temperatur des Siedepunctes in Lyon in dem Laboratorium der Facultät:

99,8767°
99,8782°

Mittel 99,8774°
daher 1° = 4,51355°.

Indem ich nun T—T′ durch 4,51355 theilte, erhielt ich die Zahlen der zweiten Columne der folgenden Tafel; die Zahlen der ersten Columne geben den Barometerstand an, auf 0° berechnet:

Mm.	Grad.
756,69	99,87
745,06	99,40
723,52	98,61
716,45	98,36
700,30	97,70
679,63	96,80
666,94	96,38
655,79	95,95
645,99	95,49.

Nachschrift der Redaction.

Wir fügen hier die aus Magnus's Untersuchung entnommenen Zahlen hinzu, nebst der Tabelle über die Spannkräfte der Dämpfe, wie sie derselbe aus seiner Formel berechnete. (Poggendorff's Annal. LXI. S. 240.)

Spannkräfte.

No.	Temperatur.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
	Grad.	Mm.	Mm.	Mm.
1	— 6,61	2,75	2,75	0,00
2	— 5,31	2,95	3,04	+ 0,09
3	— 3,64	3,45	3,45	0,00
4	— 0,99	4,15	4,21	+ 0,06
5	— 0,00	4,59	4,525	— 0,065
6	—	4,59	—	— 0,065
7	—	4,44	—	+ 0,085
8	—	4,54	—	— 0,015
9	—	4,49	—	+ 0,035
10	—	4,49	—	+ 0,035
11	—	4,54	—	— 0,015
*	Mittel.	4,525		
12	+ 8,01	7,93	7,97	+ 0,04
13	8,05	8,07	7,99	— 0,08
14	8,05	8,22	7,99	— 0,23
* 15	11,34	9,43	9,97	+ 0,54
16	11,36	9,38	9,99	+ 0,51
17	11,93	9,88	10,37	+ 0,59
* 18	11,98	9,88	10,41	+ 0,53
19	12,07	9,93	10,47	+ 0,54
20	12,72	9,88	10,61	+ 0,73
21	12,31	10,28	10,64	+ 0,36
22	13,06	10,48	11,17	+ 0,69
23	13,10	10,58	11,20	+ 0,62
24	16,82	13,52	14,24	+ 0,72
25	23,30	21,80	21,29	— 0,51
26	23,43	21,82	21,38	— 0,44
27	23,83	22,93	21,99	— 0,94
* 28	23,85	22,24	22,02	— 0,22
29	35,95	43,96	44,15	+ 0,19
30	43,13	63,58	64,83	+ 1,25
31	44,89	71,01	71,02	+ 0,01
* 32	44,90	71,20	71,06	— 0,14
33	45,26	71,90	72,39	+ 0,49
34	45,46	73,14	73,13	— 0,01
* 35	45,70	73,74	74,04	+ 0,30
36	45,77	73,94	74,31	+ 0,37
37	51,19	96,35	97,54	+ 1,19
38	51,36	96,48	98,36	+ 1,88
39	52,12	101,40	102,12	+ 0,72

Spannkräfte.

No.	Temperatur.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
	Grad.	Mm.	Mm.	Mm.
40	+ 54,16	110,16	112,73	+ 2,27
41	54,24	111,79	113,17	+ 1,18
42	54,54	113,10	114,81	+ 1,71
43	54,64	113,57	115,37	+ 1,80
44	54,70	114,55	115,70	+ 1,15
* 45	54,74	114,65	115,92	+ 1,27
46	54,80	115,15	116,26	+ 1,11
47	54,83	115,35	116,42	+ 1,07
48	55,39	118,61	119,59	+ 0,98
49	55,39	118,86	119,59	+ 0,73
50	55,56	118,93	120,57	+ 1,64
51	58,19	135,45	136,55	+ 1,10
52	58,68	139,13	139,72	+ 0,59
53	72,59	258,28	260,00	+ 1,72
54	72,95	265,34	264,02	— 1,32
55	73,19	269,47	266,72	— 3,02
56	74,00	274,63	276,03	+ 1,40
57	74,08	275,60	276,96	+ 1,36
58	74,13	276,53	277,55	+ 1,02
59	74,47	281,57	281,55	— 0,02
* 60	74,83	284,97	285,84	+ 0,87
61	75,36	288,99	292,27	+ 3,28
62	75,63	290,72	295,59	+ 4,87
63	76,26	300,44	303,46	+ 3,02
64	76,74	309,55	309,58	+ 0,03
65	76,79	308,97	310,22	+ 1,25
66	77,47	320,41	319,08	— 1,33
67	77,70	321,01	322,12	+ 1,11
68	78,33	330,13	330,58	+ 0,45
69	78,72	332,01	335,91	+ 3,90
70	81,77	379,54	380,17	+ 0,63
71	81,89	382,18	382,07	— 0,17
72	81,95	385,34	382,93	— 2,41
73	82,12	384,33	385,55	+ 1,22
74	82,12	385,85	385,55	— 0,30
* 75	82,25	387,15	387,56	+ 0,41
76	82,84	397,82	396,81	— 1,01
77	84,26	420,37	419,85	— 0,52
78	84,29	421,61	420,35	— 1,26
79	84,56	426,65	424,86	— 1,79

Spannkräfte.

No.	Temperatur.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
	Grad.	Mm.	Mm.	Mm.
80	+ 84,68	427,60	426,88	— 0,72
81	84,99	428,89	432,13	+ 3,24
82	85,12	431,05	434,34	+ 3,29
83	85,32	434,44	437,77	+ 3,33
84	85,91	444,69	448,02	+ 3,33
85	86,21	450,64	453,31	+ 2,67
86	86,23	450,54	453,67	+ 3,13
87	86,29	449,90	454,73	+ 4,83
88	86,29	450,04	454,73	+ 4,69
89	86,29	450,70	454,73	+ 4,03
90	86,33	452,05	455,44	+ 3,39
91	88,79	504,27	501,00	— 3,27
92	89,05	506,96	506,03	— 0,93
93	89,64	518,07	517,61	— 0,46
* 94	90,80	542,54	541,01	— 1,53
95	91,34	553,03	552,20	— 0,83
* 96	91,81	563,50	562,10	— 1,40
97	93,57	601,56	600,51	— 1,05
98	93,66	601,08	602,53	+ 1,45
99	93,66	601,78	602,53	+ 0,75
100	97,85	708,50	703,15	— 5,35
101	98,40	722,91	707,35	— 5,56
102	98,90	736,90	730,46	— 6,44
103	99,03	739,40	733,90	— 5,50
104	99,39	743,56	743,49	— 0,07
105	99,40	743,10	743,76	+ 0,66
106	99,47	745,22	745,64	+ 0,42
107	99,66	746,99	750,76	+ 3,77
108	100,52	780,06	774,29	— 5,77
109	100,87	779,73	784,07	+ 4,34
110	104,64	901,70	895,83	— 5,87
111	104,68	904,15	897,08	— 7,07

Tafel der Spannkräfte, berechnet nach der Formel:

$$e = 4{,}525 \cdot 10^{\frac{7{,}4475\, t}{234{,}69 + t}}\ \text{Mm.}$$

t	e	t	e	t	e	t	e
° C.	Mm.	° C.	Mm.	° C.	Mm.	° C.	Mm.
— 20	0,916	15	12,677	50	91,965	85	432,295
— 19	0,999	16	13,519	51	96,630	86	449,603
— 18	1,089	17	14,409	52	101,497	87	467,489
— 17	1,186	18	15,351	53	106,572	88	485,970
— 16	1,290	19	16,345	54	111,864	89	505,060
— 15	1,403	20	17,396	55	117,378	90	524,775
— 14	1,525	21	18,505	56	123,124	91	545,133
— 13	1,655	22	19,675	57	129,109	92	566,147
— 12	1,796	23	20,909	58	135,341	93	587,836
— 11	1,947	24	22,211	59	141,829	94	610,217
— 10	2,109	25	23,582	60	148,579	95	633,305
— 9	2,284	26	25,026	61	155,603	96	657,120
— 8	2,471	27	26,547	62	162,908	97	681,683
— 7	2,671	28	28,148	63	170,502	98	707,000
— 6	2,886	29	29,832	64	178,397	99	733,100
— 5	3,115	30	31,602	65	186,601	100	760,000
— 4	3,361	31	33,464	66	195,124	101	787,718
— 3	3,624	32	35,419	67	203,975	102	816,273
— 2	3,905	33	37,473	68	213,166	103	845,683
— 1	4,205	34	39,630	69	222,706	104	875,971
0	4,525	35	41,890	70	232,606	105	907,157
+ 1	4,867	36	44,268	71	242,877	106	939,260
2	5,231	37	46,758	72	253,530	107	972,296
3	5,619	38	49,368	73	264,577	108	1006,300
4	6,032	39	52,103	74	276,029	109	1041,278
5	6,471	40	54,969	75	287,898	110	1077,261
6	6,939	41	57,969	76	300,193	111	1114,268
7	7,436	42	61,109	77	312,934	112	1152,321
8	7,964	43	64,396	78	326,127	113	1191,444
9	8,525	44	67,833	79	339,786	114	1231,660
10	9,126	45	71,427	80	353,926	115	1272,986
11	9,751	46	75,185	81	368,558	116	1315,462
12	10,421	47	79,111	82	383,697	117	1359,094
13	11,130	48	83,212	83	399,357	118	1403,915
14	11,882	49	87,494	84	415,552		

LXIII.
Analyse des Lauchstädter Mineralbrunnens.

Von

R. F. Marchand.

Die Analyse des Lauchstädter Mineralwassers wurde mit dem an Ort und Stelle am 29. Juli 1843 geschöpften Wasser ausgeführt *).

Physikalische Eigenschaften.

Das etwas perlende Wasser hat einen erfrischenden, etwas tintenartigen Geschmack, welcher die Anwesenheit freier Kohlensäure und aufgelösten Eisens verräth. Der Luft längere Zeit ausgesetzt, scheidet sich aus dem Wasser ein gelber, meist aus Eisenoxydhydrat und etwas quellsaurem Eisenoxyd bestehender Niederschlag aus. Durch Kochen wird der Absatz beschleunigt und vermehrt.

Die Temperatur des Brunnens war bei 19° C. und 16,5° C. Lufttemperatur = 10,5° C.

Das specifische Gewicht des frischgeschöpften Wassers wurde bei 10,5° C. = 1,00184, bei 18° C. = 1,00108 gefunden.

Nach dem Abscheiden des Bodensatzes zeigte das Wasser bei 18° C. das specifische Gewicht von 1,0008.

Chemische Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die Reaction des frischen Wassers war eine deutlich saure, welche von freier Kohlensäure und sauren kohlensauren Salzen herrühren musste, da das gekochte Wasser diese nicht zeigte, sondern völlig neutral war.

Die qualitative Analyse zeigte die Anwesenheit folgender Substanzen in dem Wasser.

Die Salz*basen*, die in dem Wasser enthalten sind, bestehen aus Kali, Natron, Eisenoxydul, Thonerde, Magnesia, Kalkerde. Die Säuren und Salzbilder sind Schwefelsäure, Kohlen-

*) Die ausführliche Beschreibung des Lauchstädter Gesundbrunnens findet man in der so eben erschienenen kleinen Schrift des Regierungs-Medicinal-Raths Dr. E. F. Koch: „Der Gesundbrunnen zu Lauchstädt." Merseburg 1844.

säure, Kieselsäure, Quellsäure und Chlor. Phosphorsäure war in sehr geringer Menge in dem schlammigen Absatz zu entdecken, in welchem sich auch eine kleine Menge von Manganoxydul fand. Lithion, Jod und Brom waren nicht zu entdecken.

Quantitative Analyse).*

Zur Bestimmung der festen Bestandtheile wurden 7717 Grm. in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand zuerst bei 100° C., sodann bei schwacher Glühhitze getrocknet. Er wog 6,012 Grm., es kommen somit auf 10,000 Th. Wasser 7,7906 Th. festen Rückstandes. Diess beträgt auf 1 Pfd. zu 16 Unzen 5,982 Gran festen und wasserfreien Rückstandes, der auch zum Theil schon die Kohlensäure verloren hatte, daher durch die Analyse nachher im Ganzen etwas mehr, nämlich 6,006 Gran in 1 Pfd. gefunden wurden.

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde durch Vermischen einer gemessenen Quantität Wasser mit Chlorcalcium und Ammoniak ausgeführt. Die kohlensaure Kalkerde wurde über Quecksilber durch Salzsäure zerlegt, welche vorher mit Kohlensäure gesättigt war, und die Kohlensäure gemessen. Sie betrug auf 2125 Cubikcentimeter Wasser oder 2127 Grm. Wasser 320 Cubikcentimeter, bei 0° und 760 Mm. Barom. gemessen. Diess beträgt 0,6321 Grm.; auf 7717 Grm., welche angewandt waren zur Bestimmung des festen Rückstandes, berechnet, würde diess ergeben 2,293 Grm., auf 10,000 Gewichtstheile daher 2,971 Gewichtstheile, oder auf 1 Pfd. = 2,282 Gran oder 3,92 Cubikzoll Kohlensäure. Hierbei ist freilich auch die ganze Menge der mit den Basen verbundenen mitgerechnet.

Der zur Trockne abgedampfte Rückstand wurde mit destillirtem Wasser übergossen, das Ungelöste auf ein Filter gebracht und so lange ausgewaschen, als nur noch etwas vom Wasser aufgenommen wurde, das nichts als schwefelsaurer Kalk war. Der vom Filter abgenommene, bei 130° getrocknete Rückstand wog

---

*) Bei den an festen Bestandtheilen nicht sehr reichen Quellen ist es vorzuziehen, die einzelnen Substanzen nicht aus immer neuen Wasserquantitäten zu bestimmen, da dieselben oft zu bedeutend sein würden, um die Abscheidung mit völliger Genauigkeit auszuführen. Bei der Analyse selbst bin ich durch den Assistenten des Hall. Universitäts-Laboratoriums, Hrn. Dr. E. Wolff, einen Chemiker von grosser Geschicklichkeit, thätig unterstützt worden.

1,647 Grm. Beim Glühen verloren diese 0,158 Grm., hauptsächlich aus Kohlensäure bestehend. Das Filter selbst lieferte noch 0,035 Grm. darauf haftenden Rückstand, so dass die ganze Menge des unlöslichen Rückstandes 1,524 Grm. betrug.

Dieser Rückstand wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei ein Rückstand blieb, der 0,122 Grm. wog. Dieser wurde durch eine concentrirte kochende kohlensaure Natronlösung gelöst. Diese nahm 0,090 Grm. auf, aus Kieselsäure bestehend. 0,010 Grm. des Ungelösten bestanden aus kleinen weissen, sehr feinen Sandtheilchen, wie sie im Wasser häufig suspendirt sich finden. 0,022 Grm. stellten eine weisse, flockige Masse dar, welche durch Glühen mit wasserfreiem kohlensaurem Natron über der Glühlampe im Platintiegel aufgeschlossen wurden. Es fanden sich hierbei:

Kieselsäure	0,015 Grm.
Eisenoxyd	0,006 -
Kalkerde	0,001 -
	0,022 -

Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wurde nun mit Chlorbaryum präcipitirt; hierbei wurden erhalten 1,932 Grm. schwefelsaurer Baryterde oder

0,664 Grm. Schwefelsäure.

In einer quantitativen Untersuchung hatte sich gezeigt, dass der unlösliche Absatz keine basischen Chlorverbindungen enthielt.

Nachdem die überschüssig hinzugesetzte Baryterde mittelst Schwefelsäure aus der sauren Auflösung wiederum ausgefällt und entfernt worden war, so wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und der dadurch entstandene Niederschlag mit heissem Wasser völlig ausgewaschen und noch feucht wiederum in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali versetzt und eine Zeit lang damit gekocht, die kochend heisse Flüssigkeit filtrirt und das vom Kali ungelöst gelassene Eisenoxyd ausgewaschen, wiederum in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Der abfiltrirte, ausgewaschene und geglühte Niederschlag betrug:

0,082 Grm.
mit den oben gefundenen 0,006 — zusammen

0,088 Grm. Eisenoxyd.

Da dasselbe jedoch als Eisenoxydul, verbunden mit Kohlensäure, darin enthalten war, so muss diese Menge darauf berechnet werden, sie giebt 0,080 Grm. Eisenoxydul,
verbunden mit 0,048 — Kohlensäure,

0,128 Grm. kohlensaures Eisenoxydul. Diess ist die ganze Menge der im Wasser enthaltenen Eisenverbindungen.

Die Kalilösung wurde nun mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und durch Ammoniak die Thonerde gefällt. Sie betrug

0,048 Grm.

In der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Oxalsäure eine geringe Menge oxalsauren Kalkes ausgefällt, welcher nach dem Glühen

0,016 Grm. kohlensaure Kalkerde oder
0,009 Grm. Kalkerde gab.

Die Hauptflüssigkeit nun, aus der auf die angeführte Weise Eisenoxyd und Thonerde entfernt waren, wurde mit Oxalsäure versetzt und gab einen reichlichen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde. Diese wurde abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und die geglühte Masse mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und schwach geglüht. Hierbei erhielt man:

0,847 Grm. kohlensaure Kalkerde oder
0,477 Grm. Kalkerde.

Da diese Bestimmung jedoch niemals ganz scharf ist, so wurde die Kalkerde mit Schwefelsäure befeuchtet und in schwefelsaure Kalkerde verwandelt. Hierbei wurde erhalten:

1,155 Grm. schwefelsaurer Kalk oder
0,480 Grm. Kalkerde.

Die von der Kalkerde befreite Flüssigkeit wurde in einer geräumigen Platinschale bis zur Trockenheit abgedampft, aus der trockenen Masse durch Glühen alle Ammoniaksalze ausgetrieben und der Rückstand mit destillirtem Wasser aufgelöst. Hierbei blieben 0,011 Grm. Kieselerde zurück, welche auch von Chlorwasserstoffsäure nicht in dem Gewichte verändert wurden, also frei von Thonerde u. s. w. waren. Die wässrige Auflösung wurde mit kohlensaurem Kali kochend behandelt, die kochende Auflö-

ıng schnell filtrirt und der entstandene Niederschlag mit heissem Vasser ausgewaschen; nach dem Glühen wog derselbe

0,048 Grm.

Er bestand aus Magnesia und ein wenig Thonerde. Durch ine höchst unbedeutende Spur von Manganoxydul erschien die ubstanz ein wenig gefärbt. Die Quantität war aber zu unbeeutend, um bestimmt werden zu können.

Diese Masse wurde zugleich mit der auf ähnliche Weise aus r. II (s. u.) erhaltenen Magnesia in Chlorwasserstoffsäure geist und mit Ammoniak versetzt. Hierbei schieden sich 0,020 Grm. honerde ab, die eine unwägbare Spur von Eisenoxyd enthielt.

Endlich enthielt die Auflösung, aus welcher die Magnesia urch kohlensaures Kali niedergeschlagen war, und die vereinigen Waschwässer noch etwas Magnesia. Diese wurde durch mmoniak und phosphorsaures Natron niedergeschlagen. Die lenge betrug 0,062 Grm. oder

	0,023 Grm.	Magnesia,
iit den vorigen	0,048 Grm.	zusammen also
	0,071 Grm.	Magnesia.

Die ganze hier untersuchte, im Wasser durch schwaches lühen unlöslich gewordene Masse ist also auf folgende Weise usammengesetzt gefunden worden:

Schwefelsäure	0,664	Grm.
Kalkerde	0,487	-
Magnesia	0,071	-
Eisenoxyd	0,088	-
Thonerde	0,068	-
Kieselsäure	0,116	-
Sand	0,010	-
	1,504	Grm.

Angewandt waren jedoch 1,524 Grm. Der Verlust von 20 lilligrammen bestand in Kohlensäure, welche mit der Kalkerde nd Magnesia noch zum Theil verbunden gewesen waren.

Die Thonerde, im Mineralwasser selbst in Kohlensäure geist enthalten, ist jedoch beim Abdampfen durch die Einwirkung ntweichender Kohlensäure unlöslich geworden.

Mit der Schwefelsäure, 0,664 Grm., sind 0,471 Grm. Kalkerde verbunden zu

1,135 Grm. schwefelsaurer Kalkerde.

Es bleibt also noch ein kleiner Ueberschuss von 0,016 Grm. Kalkerde, welche in dem Rückstande der kohlensauren Kalkerde enthalten war und sich durch das Brausen zu erkennen gab, mit welchem Chlorwasserstoffsäure den Rückstand auflöste. Dasselbe gilt von der Magnesia. Beide sind im Wasser als doppelt-kohlensaure Salze gelöst.

Die Auflösung der zur Trockne abgedampften Masse, welche von dem so eben untersuchten Rückstande getrennt wurde, setzte nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag ab, welcher

0,036 Grm.

betrug und sich als schwefelsaure Kalkerde erwies, oder

0,015 Grm. Kalkerde,
0,021 Grm. Schwefelsäure.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche 475,07 Grm. wog, wurde in zwei Theile getheilt, deren erster

I. 274,30 Grm., und zweiter
II. 200,77 — betrug.

475,07 Grm.

I. 274,30 Grm. der Auflösung. Die Flüssigkeit wurde durch Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, stark geschüttelt, damit das Chlorsilber sich schnell absetze. Das abfiltrirte Chlorsilber wog nach dem Trocknen, Abnehmen vom Filter und Schmelzen

0,323 Grm.

Das verbrannte Filter, welches die daran haftende Menge von Chlorsilber völlig zu Silber reducirt hatte, wog

0,049 Grm. = 0,065 Grm. Chlorsilber.

Demnach sind im Ganzen erhalten:

0,388 Grm. Chlorsilber oder
0,095 Grm. Chlor.

Da das Chlor an Magnesium gebunden ist, so muss durch das Abdampfen bis zur Trockne ein Theil desselben fortgehen. Es wurde daher in 500 Grm. frisch geschöpften Wassers die Chlor-

Menge durch salpetersaures Silberoxyd zu bestimmen gesucht. Hierbei tritt jedoch die Schwierigkeit ein, dass das Silberoxyd zum Theil durch die Quellsäure reducirt wird. Der Niederschlag, durch Salpetersäure vom metallischen Silber getrennt, stimmte jedoch fast genau mit der hier gefundenen Menge überein.

Nachdem das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt worden war, wurde nach derselben Methode, welche oben bei der Zerlegung des unlöslichen Rückstandes ausführlich angegeben ist, die Menge der in demselben enthaltenen Magnesia und Kalkerde bestimmt. Eisenoxyd und Thonerde waren nicht zugegen. An Kalkerde wurde gefunden:

Kohlensaure Kalkerde 0,588 Grm.,
diese in schwefelsaure verwandelt, 0,842 Grm. oder 0,350 Grm. Kalkerde.

Magnesia wurde gefunden:

0,233 Grm.

Nach dem Abdampfen und Glühen des Rückstandes wurden noch erhalten: 0,016 Grm. Kieselsäure.

II. Der zweite Theil der Flüssigkeit, 200,77 Grm., durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, wurde durch Chlorbaryum gefällt. Die Menge der abgeschiedenen und ausgewaschenen schwefelsauren Baryterde betrug nach dem Glühen:

2,944 Grm. oder
1,005 Grm. Schwefelsäure.

An kohlensaurem Kalke wurden gefunden:

0,454 Grm. oder
0,255 Grm. Kalkerde.

Nach der in Auflösung Nr. I gefundenen Kalkmenge hätten erhalten werden sollen:

0,256 Grm.

Nachdem die Kalkerde mittelst sublimirter, kalifreier Oxalsäure ausgefällt worden war, wurde die Flüssigkeit in einer geräumigen Platinschale abgedampft, vorsichtig geglüht und hierdurch alle ammoniakalischen Salze zerstört. Beim Wiederauflösen in Wasser blieb ein kleiner Rückstand von 0,009 Grm., zum

grössten Theil aus Kieselsäure bestehend. Die Auflösung wurde in einer kleinen tarirten Platinschale zur Trockne eingedampft und bis zum Glühen erhitzt. Der Rückstand bestand aus schwefelsauren Alkalien und schwefelsaurer Magnesia. Er wog

1,2365 Grm.

Diese, in Wasser gelöst und durch essigsaure Baryterde gefällt, gaben:

2,116 Grm. schwefelsaure Baryterde oder
0,727 Grm. Schwefelsäure.

Die zur Trockne abgedampfte, abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser ausgezogen. Hierbei blieben kohlensaure Baryterde und Magnesia zurück. Die kohlensauren Alkalien lösten sich auf. Diese, in Chlormetalle verwandelt, gaben nach dem Glühen ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium, welches

0,623 Grm. wog.

Die Auflösung davon wurde mit Platinchlorid versetzt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne eingedampft, in Weingeist gelöst, der Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen. Der Rückstand, aus Kaliumplatinchlorid bestehend, wog:

0,186 Grm. = 0,036 Grm. Kali.

Also sind in dem gefundenen schwefelsauren Rückstande von 1,2365 Grm. enthalten:

Schwefelsaures Natron	0,682 Grm.	=	Schwefelsäure	0,383,
— Kali	0,067 -	=	—	0,031.
Ganzer Rückstand war	1,237 Grm.,	darin	Schwefelsäure	0,727,
also schwefelsaure Magnesia	0,488 -	—	—	0,313.

Hierin Magnesia 0,156, also Schwefelsäure 0,332. Diese nahe Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen zeugt für die Richtigkeit der gefundenen Menge der Magnesia.

Berechnet man die Menge der Magnesia aus der in Nr. I gefundenen Menge, so erhält man etwas mehr, da dieselbe dort direct bestimmt, hier nur durch Abzug des Kali's und Natrons gefunden wurde. Es würden dann erhalten werden 0,171 Grm. Die Differenz von 15 Milligrammen ist hierdurch sehr wohl zu erklären.

Fassen wir das Gesammtresultat zusammen, so finden wir folgende Zahlen:

	Auflösung.	Trockne Masse.	Summe.
Schwefelsäure	2,409	0,664	3,073
Chlor	0,157	—	0,157
Kieselsäure	0,016	0,116	0,132
Kalkerde	0,620	0,487	1,107
Magnesia	0,404	0,071	0,475
Thonerde	—	0,068	0,068
Eisenoxyd	—	0,088	0,088
Natron	0,707	—	0,707
Kali	0,085	—	0,085
Sand	—	0,010	0,010
	4,398	1,504	5,902.

Nach den Substanzen, welche sich durch das Kochen des Mineralwassers ausgeschieden hatten und durch das Eindampfen unlöslich geworden waren, und der Verbindung der Basen mit den Säuren berechnet, so erhalten wir in den angewandten 7717 Grm. des Wassers folgende Bestandtheile:

Schwefelsaures Natron	1,614	Grm.
schwefelsaures Kali	0,158	-
kohlensaures Eisenoxydul	0,128	-
chlorwasserstoffsaure Magnesia	0,230	-
kohlensaure Magnesia	0,148	-
kohlensaure Kalkerde	0,057	-
schwefelsaure Magnesia	0,984	-
schwefelsaure Kalkerde	2,518	-
Thonerde	0,068	-
Kieselsäure	0,132	-
Manganoxydul	Spur	
Quellsäure	Spur	
Phosphorsäure	Spur	
Sand	0,010	-
Kohlensäure (freie)	2,145	-
	8,192	Grm.

Auf ein Pfund zu 16 Unzen berechnet, sind also enthalten in dem Wasser:

Schwefelsaures Natron	1,606	Gran
schwefelsaures Kali	0,157	-
schwefelsaure Magnesia	0,979	-
schwefelsaure Kalkerde	2,508	-
kohlensaures Eisenoxydul	0,127	-
kohlensaure Kalkerde	0,056	-
kohlensaure Magnesia	0,147	-
chlorwasserstoffsaure Magnesia	0,228	-
Thonerde	0,067	-
Kieselsäure	0,131	-
Manganoxydul, Phosphorsäure, Quellsäure	Spuren	
Summe der fixen Bestandth.	6,006	-
Kohlensäure	2,134	-
oder	3,83	Cubikzoll.

LXIV.
Ueber die Titansäure.

Von

H. Rose.

Zweiter Theil.

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Dieser zweite Theil handelt von den wichtigsten der ir
Natur vorkommenden titansäurehaltigen Mineralien.

1) *Titaneisen.*

Das Titaneisen ist in sofern wichtig, als es so häufig i
Natur vorkommt. Es ist zwar vielfältig auch schon in frü
Zeit untersucht worden, aber mit dem verschiedensten Erf
da man sich nur fehlerhafter Methoden bediente, um die T
säure von den Oxyden des Eisens zu trennen. Indessen au
spätern Zeiten, nachdem man zuverlässigere Scheidungsm
den gefunden hatte, gegen welche sich nichts einwenden
haben die Analysen eines Titaneisens von demselben Fun

den verschiedenen Chemikern sehr verschiedene Resultate gegeben. Mosander, v. Kobell und der Verfasser haben das Titaneisen von Egersund in Norwegen untersucht, und obgleich die Resultate der Analysen der ersten beiden Chemiker unter einander ziemlich übereinstimmen, so weicht das der Analyse des Verfassers bedeutend davon ab, wie diess aus folgender Zusammenstellung sich ergiebt:

	Mosander.		
	I.	II.	III.
Titansäure	39,04	42,57	41,08
Eisenoxyd	29,16	23,21	25,95
Eisenoxydul	27,23	29,27	29,04
Manganoxydul	0,21		
Ceroxyd und Yttererde	—	—	0,58
Talkerde	2,30	1,22	1,94
Chromoxyd	0,12	0,33	—
Kieselerde	0,31	1,65	0,07
	99,33	98,75	99,13.

	v. Kobell.	H. Rose.
Titansäure	43,24	43,73
Eisenoxyd	28,66	42,70
Eisenoxydul	27,91	13,57
	99,81	100,00.

Die grössere Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Mosander und v. Kobell scheint zwar für die Richtigkeit derselben zu sprechen. Wenn man indessen der Beschreibung der Untersuchung des Verfassers einige Aufmerksamkeit schenkt, so muss man sich überzeugen, dass bei derselben kein wesentlicher Fehler vorgefallen sein kann. Der Verfasser hatte nämlich bei einer früheren Untersuchung so viel Eisenoxyd erhalten, dass dasselbe 40,91 Proc. metallischen Eisens entspricht; bei einer spätern Untersuchung bestimmte er den Eisengehalt gar nicht direct, sondern auf eine indirecte Weise den Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul. Berechnet man aber aus beiden den Gehalt des metallischen Eisens, so erhält man 40,09 Proc., was gewiss nahe übereinstimmt, wenn man bedenkt, wie unsicher oft indirecte Bestimmungen bei Analysen ausfallen. — Aber ein

ganz ähnlicher Eisengehalt ergiebt sich aus den Analysen von Mosander und von v. Kobell. Die Menge des Eisens in der Analyse des Letztern beträgt 41,42 Proc., und die in den drei Analysen von Mosander 41,24; 39,09 und 40,40 Procent.

Diese Betrachtungen führten den Verfasser schon vor sehr langer Zeit zu der Ansicht, dass im Titaneisen vielleicht nicht die Bestandtheile enthalten sind, welche die Chemiker in demselben annehmen, und dass bei den verschiedenen Untersuchungen verschiedene Producte erhalten werden, wenn man verschiedene Methoden dabei anwendet.

Herr G. Rose hatte schon vor längerer Zeit die Bemerkung gemacht, dass der sogenannte Ilmenit, oder das Titaneisen vom Ilmengebirge oder vom Ilmensee in Sibirien, die Krystallgestalt des Eisenglanzes hätte, und dass dasselbe mit allen Arten des Titaneisens der Fall sei, die krystallisirt vorkommen. Er war der Ansicht, dass diese Thatsache sich nach dem, was man über die Zusammensetzung dieser Substanzen wisse, nicht erklären liesse. Mosander gab zwar darüber eine Erklärung, die aber mehr scharfsinnig als wahrscheinlich ist, in sofern sie durch keine analoge Fälle gerechtfertigt wird. Er nahm an, dass titansaures Eisenoxydul $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$ isomorph mit Eisenoxyd $\dddot{\overline{Fe}}$ ist, indem in beiden Verbindungen gleich viele Atome von Sauerstoff und Metall enthalten wären und Titan mit Eisen isomorph sei. Wir kennen indessen sonst keinen Isomorphismus zwischen zwei Verbindungen, von denen die eine salzähnlich aus zwei oxydirten Körpern zusammengesetzt ist, die andere aber aus einem einfachen Oxyde besteht.

Nachdem Fuchs beim Zinne ein Oxyd entdeckt hatte, das dem Eisenoxyd analog zusammengesetzt ist, war es dem Verfasser wahrscheinlich, dass ein ähnliches auch beim Titan bestehe und in dem blauen Oxyde enthalten sei, das durch Reduction der Titansäure erhalten werden kann. Vor ganz kurzer Zeit hat Fuchs bei der Untersuchung des Titanits es wahrscheinlich gemacht, dass in der That dieses Titanoxyd die Zusammensetzung $2\ Ti + 3\ O$ habe.

Nimmt man ein solches Titanoxyd in den verschiedenen Arten des Titaneisens an, so ist die von Herrn G. Rose aufgefundene Thatsache des Isomorphismus desselben mit dem Eisenglanze nicht mehr auffallend, wenn man dasselbe sich mit dem Eisen-

oxyde in verschiedenen Verhältnissen verbunden denkt; denn Titanoxyd und Eisenoxyd können, da sie analog zusammengesetzt sind, isomorph sein. Man ist freilich dann gezwungen, in allen Arten des Titaneisens nur die Gegenwart des Eisenoxyds, nicht die des Eisenoxyduls anzunehmen.

Hr. H. Rose hat schon vor längerer Zeit die Bemerkung gemacht, dass das blaue Oxyd des Titans bei Gegenwart von starken Basen das Wasser zersetze, Wasserstoffgas entwickele und sich in Titansäure verwandle. Wird es daher gemeinschaftlich mit Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung mit kohlensaurer Kalkerde versetzt, so kann das Eisenoxyd sich in Oxydul verwandeln, während Titansäure entsteht, auch ohne dass Wasser dabei zersetzt wird. Daher fand v. Kobell, welcher auf diese Weise das Titaneisen analysirte, bei allen seinen Analysen Eisenoxydul, und zwar um so mehr davon, je grösser der Gehalt der Titansäure war, den er erhielt. In einem Titaneisen aus der Schweiz, welches unter dem Namen Eisenrose bekannt ist und von v. Kobell Basomelan genannt worden ist, in welchem er nur 12,67 Proc. Titansäure angiebt, fand er nur 4,84 Proc. Eisenoxydul und 82,49 Proc. Oxyd, und aus einer andern Abänderung, in welcher er nur 3,57 Proc. Titansäure fand, schied er nur 1,61 Proc. Mangan- und Eisenoxydul aus.

Nimmt man im Titaneisen Titanoxyd an und zieht bei den v. Kobell'schen Analysen von dem Sauerstoff, welcher in der angegebenen Titansäure enthalten ist, ein Viertel ab, so reicht dasselbe in allen Fällen fast gerade aus, um die angegebene Menge des Eisenoxyduls in Eisenoxyd zu verwandeln.

Aber auch schon in der blossen Auflösung des Titaneisens in Chlorwasserstoffsäure muss ein Theil wenigstens des angenommenen Titanoxyds durch das Eisenoxyd in Titansäure verwandelt worden sein und sich Eisenoxydul gebildet haben. Denn sonst müsste die Farbe der Auflösung wohl mehr eine bläuliche sein, obgleich es leicht möglich sein kann, dass bei Gegenwart von Eisenchlorid und von Eisenchlorür die blaue Farbe des Titanoxyds, oder vielmehr des Titanchlorürs, weniger zu erkennen ist.

Bei des Verfassers Untersuchung des Titaneisens von Egersund verhielt sich in der Auflösung desselben die Menge des Eisens im Eisenoxyd, welche nicht verändert worden ist, zu der,

welche sich bei der Auflösung verwandelt hatte, wie 3 : 1. Dadurch konnte nur eine geringe Menge Titanoxyds in Titansäure verwandelt worden sein.

Bei den Untersuchungen von Mosander ist wie bei denen von v. Kobell das Titanoxyd gänzlich in Titansäure auf Kosten des Eisenoxyds übergegangen, wohl durch die hohe Temperatur, welche er anwandte, und ungeachtet des Wasserstoffgases, welches er über das Mineral leitete, das nur das oxydirte Eisen reducirte, aber die einmal gebildete Titansäure nicht in Titanoxyd zurückzuführen vermag. Daher findet man auch bei allen Analysen des Titaneisens von Mosander, wie bei denen von v. Kobell, den Gehalt von Eisenoxydul um so grösser, je mehr er Titansäure angiebt; am meisten im Ilmenit, weniger im Titaneisen von Egersund und am wenigsten im Titaneisen von Arendal, und diess zeigt sich auch bei einer Analyse eines Titaneisens von Uddewalla in Schweden, welches Plantamour nach der Methode von Mosander untersucht hat.

Das Zinnsesquioxydul, 2 Sn + 3 O, zeigt in manchen Fällen ein ähnliches Verhalten wie das Titanoxyd im Titaneisen. Wird dasselbe in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit einer Auflösung von Kaliumeisencyanid versetzt, so erhält man kein Berlinerblau. Setzt man indessen zu der Auflösung des Zinnsesquioxyduls in Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von Eisenchlorid, so erhält man durch Kaliumeisencyanidauflösung sogleich einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Es ist auffallend, dass, da Zinnsesquioxydul durch Eisenoxyd und Zinnchlorür gebildet wird, in der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure das Sesquioxydul von Zinn noch ferner dem Eisenoxyd Sauerstoff entzieht und sich in Zinnchlorid verwandelt.

Das Titaneisen ist bald mehr, bald minder, bisweilen gar nicht magnetisch. Wenn man annehmen will, dass in magnetischen Eisenerzen Eisenoxydul vorhanden sein muss, so könnte freilich die von Hrn. H. Rose aufgestellte Ansicht von der Zusammensetzung des Titaneisens nicht die richtige sein. Aber nach Hauy zeigt überhaupt alles in der Natur vorkommende oxydirte Eisen mit Metallglanz Magnetismus. Mancher Eisenglanz, der kein Oxydul enthält, ist oft stark magnetisch; der Ilmenit hingegen, der nach Mosander von allen Arten des Titaneisens die grösste Menge von Eisenoxydul enthält, ist nur sehr schwach

magnetisch, während gerade die Arten des Titaneisens, in denen ein sehr geringer Gehalt von Eisenoxydul angegeben wird, stärker magnetisch sind, wie z. B. das Titaneisen von Aschaffenburg.

Für die Ansicht, Titanoxyd im Titaneisen anzunehmen, spricht die schwarze Farbe desselben. Wäre dasselbe ein titansaures Salz, so würde die Farbe desselben eine braune sein, wie sie mancher Titanit besitzt, der titansaures Eisenoxydul enthält, während der eisenfreie Titanit weiss ist. Man kann in dieser Hinsicht das Titaneisen mit dem Wolfram vergleichen, in welchem Graf Schaffgotsch die Gegenwart des Wolframoxyds nachgewiesen hat und das demselben unstreitig die schwarze Farbe verdankt, indem die in der Natur vorkommende wolframsaure Kalkerde ganz weiss ist.

Es ist schwer, durch Versuche die Gegenwart des Titanoxyds und die Abwesenheit des Eisenoxyduls im Titaneisen bestimmt zu beweisen. Will man diess auf die Weise entscheiden, dass man das Titaneisen vollständig oxydirt, so würde diess in sofern zu keinem Resultate führen, als die Menge von Sauerstoff, welche das Titanoxyd erfordert, um sich in Titansäure zu verwandeln, nicht sehr verschieden ist von der, welche das im Titaneisen angenommene Eisenoxydul gebraucht, um sich zu Oxyd zu oxydiren.

Das Atomgewicht des Titanoxyds 2 Ti + 3 O ist nicht sehr verschieden von dem des Eisenoxyds; sie verhalten sich wie 907,372 : 978,426. Wir können nicht das specifische Gewicht des Titanoxyds bestimmen, aber wenn wir von den analysirten Arten des Titaneisens, in der Voraussetzung, dass dieselben aus Titanoxyd und Eisenoxyd in verschiedenen Verhältnissen bestehen, das Atomvolumen bestimmen, so finden wir, dass dasselbe bei allen untersuchten Arten desselben dasselbe und nicht sehr verschieden von dem des Eisenoxyds ist, so dass durch diese Thatsache diese Voraussetzung, so wie auch der Isomorphismus des Titanoxyds und des Eisenoxyds, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

LXV.
Ueber das Schwefelcalcium.
Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berliner Academie.)

Hr. H. Rose suchte vor einiger Zeit zu zeigen, dass die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, sondern durch dasselbe in Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelmetall und in Hydrate der Erden zerfallen, welche wie beim Schwefelbaryum sich mit Schwefelmetall verbinden können. Durch die verschiedene Löslichkeit der entstandenen Producte im Wasser lassen sich dieselben von einander trennen.

Da von den drei alkalischen Erden die Kalkerde die schwerlöslichste ist, so bleibt bei Behandlung des Schwefelcalciums mit Wasser die grösste Menge des gebildeten Kalkerdehydrats ungelöst zurück, während das Sulfhydrür aufgelöst wird.

Berzelius hält es für wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Kohle, mit welcher das Schwefelcalcium gemengt ist, wenn man es durch Glühen von schwefelsaurer Kalkerde mit Kohle bereitet hat, hierbei eine wirksame Rolle spiele, weil Schwefelcalcium, durch Behandlung von gebrannter Kalkerde mit Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur erhalten, sich anders zu verhalten scheine.

Indessen auch bei diesem Schwefelcalcium findet dieselbe Zersetzung statt, wenn es mit Wasser behandelt wird. Letzteres löst zuerst Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und endlich nur reines Kalkwasser auf, während Kalkerdehydrat zurückbleibt, das bei seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt.

Es glückte Hrn. H. Rose nicht, bei seinen Versuchen im Kleinen eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalkerdehydrat zu erhalten, die bei der Bereitung der Soda sich erzeugen und bei der Behandlung derselben mit Wasser ungelöst zurückbleiben soll, wie allgemein von den Sodafabricanten angegeben wird.

Die Zersetzung des Schwefelcalciums durch Wasser erklärt die Entstehung der nicht unbedeutenden Menge von einer höheren Schwefelungsstufe des Natriums, welche man bei der Behandlung der rohen Soda mit Wasser erhält, wenn aus derselben kohlensaures Natron dargestellt werden soll. Bei der Einwirkung des Wassers auf das Schwefelcalcium der rohen Soda entsteht Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium, das sich durch das aufgelöste kohlensaure Natron in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und in kohlensaure Kalkerde zersetzt. Ersteres verwandelt sich leicht durch die oxydirende Einwirkung der Luft in eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums, welche sich in der Mutterlauge des kohlensauren Natrons findet.

Andrerseits enthält diese Mutterlauge besonders ätzendes Natron, das durch Einwirkung des aus dem Schwefelcalcium sich erzeugenden Kalkerdehydrats auf die verdünnte Auflösung des kohlensauren Natrons entstehen kann. Wenn sich die höhere Schwefelungsstufe des Natriums gebildet hat, so kann sie neben Natronhydrat bestehen, ohne an letzteres, selbst bei erhöhter Temperatur, den Ueberschuss des Schwefels abzugeben.

LXVI.
Ueber den Platinrückstand.

Von

Dr. *C. Claus*, Professor zu Kasan.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Dem Platinrückstande hat man bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt, denn Berzelius, Wöhler und Osann sind fast die einzigen Chemiker, welche sich mit Untersuchungen desselben beschäftigt haben.

Ich nahm Gelegenheit bei einer Geschäftsreise, in St. Petersburg mir grössere Quantitäten dieser Rückstände zu verschaffen, um diesen Gegenstand zu verfolgen und Methoden aufzufinden, nach denen diese Reste mit Vortheil bearbeitet werden können. Mit ungewöhnlicher Munificenz wurde ich in meinen Unternehmungen von Sr. Erlaucht dem Finanzminister, Grafen v. Can-

crin und Sr. Excellenz dem Generallieutenant v. Tschefkin unterstützt, und die von mir gewünschten Materialien wurden zu meiner Disposition gestellt.

In Folgendem theile ich die Resultate meiner Untersuchungen und die Methode mit, deren ich mich bediente, aus dem Platinrückstande das Platin und die übrigen Metalle zu gewinnen. Da diese Arbeit jedoch noch nicht beendigt ist, so ist dieser Aufsatz nur der Vorläufer einer vollständigeren Abhandlung über diesen Gegenstand.

Die reicheren platinhaltigen Proben wurden auf folgende Weise behandelt: Feingepulverter Rückstand wurde mit seinem gleichen Gewichte Kochsalz innigst gemengt und in einer Thonröhre bei schwacher Glühhitze mit Chlor behandelt. Es entwickelte sich hierbei sehr viel Osmiumsäure, welche mittelst einer Glasröhre in Pottaschelösung geleitet wurde. Aus dieser Lösung wurde, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, das Osmium durch Schwefelhydrogen als Schwefelosmium gefällt. Die mit Chlor behandelte und darauf mit Wasser ausgezogene Masse des Platinrückstandes gab eine concentrirte, fast undurchsichtige, braune, in's Purpurrothe spielende Flüssigkeit, während ein grosser Theil des Rückstandes unaufgeschlossen blieb. Die Lösung wurde nun mit Salpetersäure stark angesäuert, Chlorkalium-Lösung hinzugethan und dann bis zu einem geringen Volumen eingeengt. Hierbei fielen Kalium, Platinchlorid und Kalium-Iridiumchlorid krystallinisch heraus, gemengt mit geringen Antheilen Kalium-Rhodiumchlorid, während der grösste Theil des letzteren Salzes in Lösung blieb. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Lösung wurde nun das Rhodium mit Zink gefällt. Bevor man jedoch die Fällung beginnt, muss man die Flüssigkeit, welche viel Eisenchlorid enthält und daher gelbroth gefärbt ist, prüfen, ob das meiste Iridium entfernt ist. Zu diesem Behufe wird die Flüssigkeit mit feingepulverter Kreide neutralisirt, wobei alles Eisen als Oxyd gefällt wird, das Rhodium aber gelöst bleibt. Hat die Flüssigkeit nun eine schön rosenrothe, in's Violette spielende Farbe, so ist nur sehr wenig Iridium zurückgeblieben; ist sie jedoch noch rothgelb, so enthält sie noch Iridium und muss daher noch weiter abgeraucht werden, bis sie bei obiger Probe die rosenrothe Farbe zeigt. Nun fällt man mit Zink oder Eisen, ohne das Eisenchlorid zuvor mit Kreide entfernt zu

haben. Das gefällte Rhodium digerirt man anfangs mit starker Salpetersäure, hierauf, nach dem Auswaschen, mit Salzsäure. In diesem Zustande ist das Rhodium nicht ganz rein, es enthält noch geringe Beimengungen von Iridium, Osmium und Palladium. Um es rein zu erhalten, mischt man es mit seinem doppelten Gewichte Kochsalz und erhitzt es in einer Glas- oder Porcellanröhre bis zum schwachen Glühen, indem man feuchtes Chlorgas darüber leitet. Die geglühte Substanz löst man in Wasser, thut etwas Königswasser hinzu, raucht sie fast zur Trockne ab, zerreibt die Masse zu einem feinen Brei und laugt mit Weingeist von 90 Proc. Alhoholgehalte aus. Der Weingeist löst die übrigen Doppelchloride auf, während Natrium-Rhodiumchlorid als ein rosenrothes Pulver zurückbleibt. Dieses Salz ist aber nicht absolut unlöslich im Alkohol, sondern ein Theil geht in die Lösung, um so mehr, je grösser die Menge der anderen löslichen Chloride war. Aus diesem Salze lassen sich nun leicht das Metall und die übrigen Verbindungen des Rhodiums darstellen.

Der früher erwähnte krystallinische Niederschlag des Kalium-, Platin- und Iridiumchlorids wurde getrocknet, mit einem ihm gleichen Gewichte kohlensauren Natrons vermischt und schwach geglüht. Die geglühte Masse laugte man mit Wasser aus und behandelte den unlöslichen metallischen Rückstand in der Siedehitze bis zur völligen Erschöpfung mit Königswasser. Platin wurde gelöst und Iridium blieb als Iridiumsesquioxydul zurück. Die Platinlösung enthält jedoch noch namhafte Mengen von Iridium und Rhodium und gab, mit Chlorammonium gefällt, einen rothen unreinen Platinsalmiak. Zur Trennung des Platins von diesen Beimengungen habe ich mich zweier gleich guter Methoden bedient. Die eine besteht darin, dass man die Lösung des unreinen Platins in einer Porcellanschale bis zur Trockne abraucht und einige Zeit hindurch im Sandbade bei 180° C. bis 200° C. erhitzt. Man löst nun eine kleine Probe von dem Salze in Wasser auf; hat die Lösung die gelbe Farbe des reinen Platinchlorids und giebt sie mit Salmiak einen reinen hellgelben Niederschlag, so ist die Operation beendigt und man löst alles Salz in Wasser und fällt durch Salmiak; war jedoch die Lösung noch braunroth gefärbt, so muss die Erhitzung so lange fortgesetzt werden, bis jene angegebene Eigenschaft der Lösung eintritt. Bei der Fällung einer solchen Lösung wird blos das Platin niedergeschlagen, während

Iridium und Rhodium gelöst bleiben. Diese Methode beruht auf dem Umstande, dass das Chlorid des Iridiums schon bei geringer Erwärmung, besonders bei Gegenwart des Platinchlorids, in Chlorür übergeht, in welchem Zustande es mit dem Chlorammonium ein sehr leicht lösliches Doppelsalz bildet, während das Platinchlorid eine weit stärkere Hitze erfordert, um in Chlorür überzugehen. Das Rhodiumchlorid wird bei dieser Erhitzung zum Theil in ein basisches unlösliches Salz verwandelt, theils zu Metall reducirt, und der unbedeutende Antheil unzersetzten Rhodiumchlorids bleibt in der Lösung.

Dass die eben angeführte Ansicht die richtige sei, wird durch folgende Thatsachen ausser Zweifel gesetzt: Trennt man die Lauge vom gefällten Platinsalmiak, so ist sie nur gelblich gefärbt; erwärmt man sie jedoch mit etwas Salpetersäure, so wird sie braunroth und setzt sogleich einen krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Iridiumchlorid ab, der dunkelbraun gefärbt ist und nur wenig Platinsalmiak enthält. Uebergiesst man Ammonium-Iridiumchlorid mit Wasser, leitet schweflige Säure hinein und lässt das Ganze in einer verschlossenen Flasche einige Zeit stehen, so löst sich das Salz unter Reduction mit gelbgrünlicher Farbe auf. Raucht man diese Lösung bis zur Trockne ab, so erhält man ein gelbgrünes Salz, das sich leicht in wenigem Wasser löst; thut man hierauf zu dieser Lösung etwas rauchende Salpetersäure, so verwandelt sich das Ganze unter Aufbrausen in ein schwarzbraunes Magma, bestehend aus feinen Krystallen des Ammonium-Iridiumchlorids. Dass ferner das Iridiumchlorid durch's Erhitzen sehr leicht in Chlorür übergeht, beweist folgender Versuch: Möglichst reines blaues Iridiumoxyd wurde in Salzsäure gelöst, zur Trockne abgeraucht und dann einige Zeit im Sandbade erhitzt. Das dunkelbraune Iridiumchlorid ging bald in gelbgrünes Chlorür über.

Ein anderes Verfahren, das Platin aus der iridiumhaltigen Lösung als reines Ammonium-Platinchlorid zu fällen, besteht darin, dass man zu derselben Schwefelsäure thut (auf drei Theile gelöstes Platin einen Theil Säure) und bis zur Trockne abraucht, hierauf die gelbbraune Masse in Wasser löst, filtrirt und mit Salmiak fällt. Auch hierbei erhält man einen schönen hellgelben Platinsalmiak als Niederschlag. Die Schwefelsäure wirkt hier *vorzugsweise* auf das Iridiumchlorid; es wird unter Entwickelung

von Salzsäure schwefelsaures Iridiumoxyd gebildet, während nur wenig Platinchlorid zersetzt wird. Aus dem schwefelsauren Iridiumsalze wird durch Salmiak kein Ammonium-Iridiumchlorid gefällt.

Es versteht sich von selbst, dass diese beiden Methoden bei der Gewinnung des Platins aus den rohen Erzen mit Vortheil benutzt werden können. Sie sind offenbar allen bisher in Vorschlag gebrachten Reinigungsmethoden, ihrer Einfachheit wegen, vorzuziehen. Die Angabe, dass das Platin aus stark sauren Lösungen iridiumfrei gefällt werden könne, beruht unstreitig auf einem Irrthume, denn es erfolgt gerade das Gegentheil.

Bei Gelegenheit der Reinigung des Platins habe ich auch Döbereiner's Methode anzuwenden versucht, und zwar bei der Lösung des durch Chlor aufgeschlossenen Platinrückstandes. Für diesen Fall ist jenes Verfahren nicht anwendbar, weil bei dem bedeutenden Gehalte der Lösung an anderen Metallen, namentlich an Eisen, das meiste Platin durch Kalkmilch gefällt wird, so dass nur wenig in der Lösung zurückbleibt. Es ist eine von Döbereiner nicht beobachtete Thatsache, dass durch den Kalk mit den Oxyden der anderen Metalle zugleich ein Antheil Platin als Oxyd gefällt wird, selbst dann, wenn die Platinlösung von der Kalkmilch noch nicht vollkommen gesättigt worden und noch stark sauer ist, und wenn die Operation auch in einem ganz finsteren Raume vorgenommen wird. Die Menge des gefällten Platinoxyds steigt mit der Menge der andern, durch Kalk fällbaren Metalloxyde, namentlich des Eisenoxyds. Eine andere Thatsache ist die, dass die übrigen Platinmetalle: Iridium, Rhodium, Osmium und Palladium, keineswegs vom Kalke vollständig gefällt werden; die Fällung ist nur partiell und es bleibt ein bedeutender Antheil derselben in der Lösung; dessenungeachtet gewinnt man aus einer mit Kalkmilch behandelten Platinlösung durch's Fällen mit Chlorammonium ein schönes, reines Ammonium-Platinchlorid. Dieser Umstand beruht auf dem Verhalten des Iridiumchlorids, welches aus seiner Lösung nicht durch Chlorammonium gefällt wird, wenn es zuvor mit einem Alkali bis zur basischen Reaction behandelt worden war.

Zum Belege für das von der Döbereiner'schen Methode Gesagte führe ich folgende Versuche an:

Eine aus dem rohen Platinerze dargestellte unreine Platinlösung wurde mit Kalkmilch vermischt, doch nicht vollkommen gesättigt, so dass sie noch stark sauer reagirte. Der gebildete Niederschlag wurde gesondert und vollkommen gut ausgesüsst, hierauf mit etwas Schwefelsäure vermischt und mit Wasser verdünnt. Die Schwefelsäure löste die gefällten Oxyde mit braunschwarzer Farbe auf, und Salmiak fällte aus dieser Lösung eine namhafte Menge ziemlich reinen Ammonium-Platinchlorids *).

Reines Iridiumchlorid wurde mit einem Ueberschusse von Kalkmilch vermischt, bis zur stark alkalischen Reaction. Es fällte sich hierbei nach dem Abklären Iridiumoxyd als schwarzes Präcipitat, das mit dem weissen Kalkniederschlage eine graue Farbe hatte. Die Lösung war hell-gelbgrünlich gefärbt, enthielt noch viel Iridium und gab beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag von blauem Iridiumoxyd. Der Erfolg war derselbe bei concentrirten als auch bei verdünnten Lösungen des Iridiumchlorids.

Vermischt man eine Lösung des Natrium-Rhodiumchlorids mit einem Ueberschusse von Kalkmilch, so fällt anfangs kein Rhodiumoxyd nieder, sondern die Flüssigkeit klärt sich und der Kalk sammelt sich am Boden des Gefässes als ein vollkommen weisses Pulver. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Lösung trübe, die schöne purpurrothe Farbe ändert sich in Hellgelb um, und es setzt sich hierauf eine Schicht citronengelben Rhodiumoxyds auf dem Kalke ab. In der Flüssigkeit bleibt jedoch etwas Rhodium gelöst.

---

*) Die Beobachtung, dass das Platin bei der Behandlung der Lösung mit Kalkmilch zum Theil als Oxyd gefällt werde, ist, wie ich nachher erfahren habe, von den Beamten, welche sich mit der Darstellung des Platins beschäftigen, schon vor meiner Untersuchung gemacht worden. Man hat nämlich in St. Petersburg angefangen, das Platin nach Döbereiner's Vorschlag durch Kalkmilch zu reinigen. Die Platinlösung wird mit Kalkbrei so lange vermischt, bis eine Probe mit Salmiak ein reines Platinsalmiak giebt. Hierbei ist die Flüssigkeit immer stark sauer. Hierauf filtrirt man die Lösung, raucht sie bis zur Trockne ab und glüht die Masse bis zur Reduction in einem Platintiegel. Man laugt nun mit Wasser das Chlorcalcium aus und bearbeitet das Platinpulver auf die gewöhnliche Weise. Der durch den Kalk erhaltene Niederschlag der Platinlösung wird noch feucht mit etwas concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei Erwärmung und Auflösung der gefällten Oxyde erfolgt. Aus dieser mit Wasser *verdünnten* Lösung gewinnt man durch Fällung mit Salmiak noch bedeutende *Quantitäten* Platinsalmiak.

Palladiumchlorür wird ebenfalls nur partiell von Aetzkalk gefällt, der niederfallende Kalk nimmt eine schmuzig gelbe Farbe an und die Lösung wird ebenfalls gelb.

Kaliumosmiumchlorid wird aus seiner Lösung durch Kalkmilch anfangs nicht gefällt, es klärt sich die Flüssigkeit, nimmt eine schöne citronengelbe Farbe an und der Kalk setzt sich ungefärbt ab; nach ungefähr einer Stunde wird jedoch die Flüssigkeit trübe, dunkler und zuletzt schwarz; es setzt sich hierauf blauschwarzes Osmiumoxyd ab, während Osmium in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Lässt man jedoch die mit Kalkmilch behandelten Lösungen obiger Metalle einen Monat an der Luft stehen, so fällt nach und nach alles Oxyd zugleich mit dem sich bildenden kohlensauren Kalke nieder.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Platinmetalle sich gegen Aetzkalk auf gleiche Weise verhalten. Die Fällbarkeit derselben bildet folgende Reihe: Rhodium, Osmium, Iridium, Palladium, Platin.

Zur Gewinnung der geringen Menge Palladiums, welche die Rückstände enthalten, bedient man sich des Auskochens derselben mit Wasser; diese Auskochung unternimmt man vor der Behandlung und Aufschliessung mit Chlor. Die Lösung raucht man bis zu einem geringen Volumen ab und lässt sie erkalten; hierbei krystallisirt Kalium-Platinchlorid und etwas Gips; darauf fällt man die Lösung mit Salmiak, und nach Absonderung des Niederschlages präcipitirt man aus der nun übrigen Lauge das Palladium mit Cyanquecksilber.

Enthält der Platinrückstand so wenig Platin, dass die Gewinnung dieses Metalles keinen Vortheil darbietet, so bediene ich mich eines anderen Verfahrens, das Rhodium von dem Iridium zu trennen. Bevor ich jedoch zur Angabe dieser Methode übergehe, muss ich zur Erläuterung derselben Einiges über das Verhalten des borsauren Natrons zu den Lösungen der Platinmetalle vorausschicken.

Platinchloridlösung und borsaures Natron wirken nur wenig auf einander, erst beim Abrauchen färbt sich die Platinlösung dunkel braungrün.

Natrium-Rhodiumchlorid, mit Boraxlösung vermischt, erleidet anfangs keine Veränderung, es entfärbt sich jedoch nach einiger Zeit die Lösung, wird gelb und trübe, und es setzt sich nach mehreren Tagen ein reichlicher hellgelber Niederschlag ab, der Rhodiumoxydhydrat ist. Die Fällung erfolgt sehr leicht und in kurzer Zeit beim Erhitzen der Flüssigkeit; es bleibt jedoch ein Antheil Rhodium gelöst.

Natrium-Iridiumchloridlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt, die Flüssigkeit entfärbt sich bedeutend und nimmt eine grünlich-hellbraune Farbe an. Erwärmt man jedoch die Lösung, so wird sie trübe, dunkelgrau, schwarz und zuletzt indigoblau, indem sich ein blaues Iridiumoxyd absondert, während noch viel Iridium gelöst bleibt. Dieses Oxyd ist dem durch Alkalien gefällten Iridiumoxyde ganz gleich.

Kalium-Osmiumchlorid wird durch Boraxlösung bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht gefällt, beim schwachen Erwärmen fällt jedoch alles Osmium als schwarzblaues Osmiumoxyd heraus.

Palladiumchlorür wird von Boraxlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit schmuzig gelber Farbe als Palladiumoxydulhydrat gefällt; es bleibt jedoch ein bedeutender Theil Palladium in der Lösung.

Dieses merkwürdige Verhalten des borsauren Natrons zu den Chloriden der Platinmetalle ist dem der Alkalien ähnlich, und die gefällten Oxyde enthalten immer einen geringen Antheil Borax, der ihnen sehr hartnäckig anhaftet, eben so wie die Alkalien den durch sie gefällten Oxyden. Um diese Erscheinung zu erklären, muss man annehmen, dass ein Theil des Natrons aus dem Borax auf die Chloride einwirke und die Oxyde ausscheide; es muss zugleich doppelt-borsaures Natron gebildet werden. Gleich dem borsauren Natron wirkt auf die Chloride der Platinmetalle das dreibasische phosphorsaure Natron ($\dot{N}a\ 2\ \dot{H} + \ddot{P}$).

Es kann demnach der Borax zur Trennung des Rhodiums vom Iridium benutzt werden, obgleich diese Trennung nicht absolut und für die Analyse nicht anwendbar ist. Sie steht aber dennoch keiner der bisher bekannten Trennungsmethoden, welche ebenfalls unvollkommen sind, nach. Es wird demnach die Lösung des aufgeschlossenen Platinrückstandes mit einer concentrirten *Borax*lösung vermischt und 2 Tage stehen gelassen. Die Lösung

trübt sich allmählig und es sammelt sich ein voluminöser schleimiger Niederschlag von dunkelbrauner Farbe, welcher aus borsaurem Eisenoxyd, Rhodiumoxyd und geringen Antheilen von Iridium- und Osmiumoxyd besteht. Obgleich die reinen Chloride dieser beiden letzteren Metalle bei gewöhnlicher Temperatur durch Borax nicht gefällt werden, so schlägt sich doch etwas von diesen Oxyden mit nieder, wenn sie mit Lösungen anderer Metalle gemischt sind, welche von borsaurem Natron gefällt werden. Die Flüssigkeit hat sich bedeutend entfärbt und eine gelbgrüne Farbe angenommen. Man sammelt den Niederschlag auf ein Filter, süsst ihn gut aus, löst ihn noch feucht in Königswasser und raucht zur Trockne ab, wobei alles Osmium als Osmiumsäure entweicht. Das rückständige Salz löst man in Wasser, thut eine gehörige Menge Kochsalz hinzu (auf 1 Theil des Chlorids $1\frac{1}{2}$ Theile Salz) und dampft abermals zur Trockne ab. Die trockene Masse zerreibt man zum feinsten Pulver und digerirt sie mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. — Hierbei bleibt Natrium-Rhodiumchlorid zurück, während Eisen- und Iridiumchlorid gelöst werden. Auf diese Weise erhält man ein reines Salz, das mit Aetzkali und Boraxlösung ein schönes citronengelbes Oxydhydrat giebt, während geringe Beimengungen von Iridium und Osmium immer ein missfarbiges, grünlich-bräunliches Oxyd liefern, ein ähnliches wie das, welches in den meisten chemischen Lehrbüchern angeführt wird.

Die durch Boraxlösung gefällte Lösung des Platinrückstandes enthält nun noch Iridium, etwas Platin und Spuren von Osmium. Um das Iridium daraus zu gewinnen, kann man auf verschiedene Weise verfahren. Entweder dampft man die Flüssigkeit bis zur Trockne ab, glüht das Salz sehr stark, zieht die Masse mit Wasser aus und behandelt den metallischen Rückstand mit Königswasser, wobei etwas Platin und Palladium gelöst werden und Iridium zurückbleibt; oder man säuert mit Salzsäure an und fällt durch Zink oder Eisen; hierbei gelingt es aber nie, alles Iridium zu fällen, eben so wenig kann man es mit Salmiak fällen, denn auch hier bleibt eine bedeutende Menge gelöst, selbst dann, wenn man es mit Königswasser höher oxydirt oder vielmehr auf eine höhere Chlorstufe gebracht hat*). Auch kann man sich aus der

*) Bei Behandlung des Iridiumchlorids mit Alkalien und Borax scheint ein Theil desselben in Chlorür verwandelt zu werden.

mit Borax gefällten Lösung ein schön blaugefärbtes Iridiumoxyd darstellen, wenn man dieselbe in Porcellanschalen bei gelinder Wärme einengt. Der Niederschlag muss sehr sorgfältig ausgesüsst werden. Die von ihm abgegossene Flüssigkeit enthält noch viel Iridium, das man gewinnen kann, wenn man dieselbe bis zur Trockne abraucht, glüht und die Masse erst mit Wasser, dann mit Salpetersäure auslaugt.

Dieses sind die Methoden, deren ich mich bei Bearbeitung des Platinrückstandes bedient habe. Gegenwärtig beschäftige ich mich mit Aufsuchung anderer Aufschliessungsmittel als die durch Chlor.

Bei den Arbeiten mit dem Platinrückstande wurden noch anderweitige Erfahrungen über das Verhalten der Platinmetalle gemacht; doch da ich meinen Hauptzweck, die Gewinnung dieser Metalle, zu verfolgen hatte, so konnte ich mehreren interessanten Facten nicht die gehörige Aufmerksamkeit schenken und sie nicht durch analytische Untersuchungen weiter aufklären. Die speciellen Untersuchungen der Art muss ich bis zur Zeit aufschieben, wo ich mir grössere Quantitäten dieser seltenen Metalle werde verschafft haben. Ich theile jedoch einige dieser Thatsachen hier vorläufig mit.

Es ist bekannt, dass das Ammonium-Platinchlorid sich beim Erwärmen in Ammoniak auflöst; diese Verbindung ist aber nicht untersucht. Uebergiesst man Ammonium-Platinchlorid mit Aetzammoniakflüssigkeit, so löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf; bringt man aber die Flüssigkeit zum Sieden, so entsteht plötzlich eine vollkommene Lösung, welche eine grünlich-gelbe Farbe hat. Diese giebt beim Abdampfen regenerirten Platinsalmiak und ein Gemenge von hellgelben und weissen Salzen, welche Platin enthalten und leicht löslich sind. Vermischt man jedoch diese Lösung, bevor man sie abdampft, mit vielem Weingeiste von 0,83 spec. Gew., so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher abgesondert, mit Weingeist ausgesüsst und getrocknet, ein weisses, etwas gelblich gefärbtes Salz giebt, das höchst schwerlöslich in Wasser ist und sich bis zu 180° C. erhitzen lässt, ohne zersetzt zu werden. Es enthält viel Ammoniak und besteht wahrscheinlich aus Platinchlorid und Platinoxydammoniak. Es enthält in 100 Theilen 58,45 Platin und 15,85 Chlor. — *Thut* man zu der Lösung des Ammoniumplatinchlorids in Aetz-

ammoniakflüssigkeit verdünnte Säuren, als Schwefel-, Phosphor-, Bor-, Oxal- und Weinsäure hinzu, so entstehen schwerlösliche Verbindungen von weisser oder gelblicher Farbe. Salpetersäure giebt ein weisses krystallinisches Salz, Salzsäure anfangs einen weisslichen Niederschlag, der jedoch bald die Farbe des Platinsalmiaks annimmt. Diese Verbindungen sind Salze, welche den von Gross entdeckten ähnlich zu sein scheinen; sie werden nämlich nur wenig von Schwefelhydrogen afficirt, und erst nach längerer Zeit der Einwirkung färben sie sich orangeroth. Bei einem bedeutenden Gehalte an Ammoniak wird doch nichts davon entwickelt, wenn man sie mit Aetzkali erhitzt; nur beim anfangenden Glühen entweicht eine grosse Menge Ammoniakgas. Diese Verbindungen unterscheiden sich aber von den Gross'schen Salzen durch ihre Zusammensetzung; sie enthalten nämlich mehr Platin und weniger Chlor als jene, während der Gehalt an Ammoniak und der Säure jenen Salzen sehr nahe kommt. 100 Theile des schwefelsauren Salzes enthalten 49 Platin, 9,35 Chlor und 10,15 Schwefelsäure.

Ammonium- und Kalium-Iridium-Chlorid zeigen ein ganz merkwürdiges Verhalten; dampft man nämlich die Lösung dieser Salze in siedendem Wasser bis zu einem geringen Volumen ein, so färbt sich die Lösung, unter Abscheidung von Krystallen jener Salze, intensiv chromgrün, und man erhält, wenn man die Lösung von den Krystallen vorsichtig abgiesst und weiter bis zur Trockne abraucht, ein nicht krystallisirbares Salz von schmuzig grauschwarzer Farbe, das sich sehr leicht in Wasser mit chromgrüner Farbe auflöst und, mit Salpetersäure übergossen, in die rothbraunen Chloride übergeht.

Löst man Natrium-Iridium-Chlorid in wenig Wasser und thut eine concentrirte Aetzkalilösung hinzu, so erfolgt eine Trübung und Absonderung eines fleischrothen Niederschlags, der grosse Aehnlichkeit mit dem Niederschlage hat, welcher in einer Palladiumchloridlösung durch Ammoniak entsteht. Er scheint eine Verbindung von Kalium-Iridiumchlorür mit Iridiumoxydkali zu sein. Er lässt sich nicht mit Wasser auswaschen, sondern zerfällt dabei in eine gelbgrüne Lösung und in ein grauweisses Präcipitat. Bei seiner Darstellung muss man daher das auf dem Filter gesammelte Präcipitat durch Drücken zwischen mehrfach zusammengelegtem Seihepapier von der Lauge zu befreien suchen und zuletzt mit

Weingeist auswaschen. Die von dem Präcipitate abfiltrirte Flüssigkeit zeigt einen Dichroismus, beim auffallenden Lichte erscheint sie chromgrün, beim durchfallenden schwach purpurfarben. Erhitzt man sie, so wird sie dunkelgrün und lässt zuletzt blaues Iridiumoxyd herausfallen. Vermischt man sie jedoch vor dem Abdampfen mit Alkohol, so erhält man einen weissen Niederschlag, der, mit Weingeist gut ausgesüsst und getrocknet, ein weissgrünlich-graues Salz darstellt, das sich mit gelblicher Farbe in Wasser löst.

Das durch Borax aus der Iridiumlösung gefällte Iridiumoxyd ist in seiner Zusammensetzung dem blauen Oxyde gleich, das durch Kali und Ammoniak erhalten werden kann. Es hängt ihm stets etwas Borax an, so wie jenem Kali und Ammoniak. Es ist nicht, wie man bisher geglaubt hat, eine Oxydationsstufe, welche in der Mitte zwischen Oxydul und Sesquioxydul liegt, sondern höchst wahrscheinlich das bisher noch nicht dargestellte Oxyd = $Ir. O_2$, denn mehrere Analysen dieses schwer zu untersuchenden Oxyds gaben nahe an 14 Proc. Sauerstoff. Es ist ein Hydrat und enthält 2 Aequivalente Wasser. Sein Verhalten ist sehr merkwürdig. In noch feuchtem Zustande löst es sich leicht in Salzsäure, in trockenem schwieriger zu einer indigoblauen Flüssigkeit, die beim Erwärmen unter Entwickelung von Chlor erst eine grüne, dann braunrothe, in's Purpurrothe spielende Farbe annimmt und sich nur dem Iridiumchloride ähnlich verhält.

Man erhält das blaue Iridiumoxyd von verschiedenen Farbennüancen, vom Schwarzen in's Indigoblaue bis zum Lichtblauen, unter Umständen, die noch nicht gehörig bestimmt werden konnten. Einen Umstand habe ich jedoch bemerkt, dass, je concentrirter die Iridiumlösung ist, das Präcipitat desto dunkler wird, das man durch's Fällen mit Borax oder Alkalien erhält. Diese verschiedenartig gefällten Oxyde scheinen doch eine gleiche Zusammensetzung zu haben. Sie enthalten gewöhnlich etwas Osmiumoxyd, von dem sie schwer zu trennen sind. Um das Oxyd möglichst rein von dieser Beimengung zu erhalten, löste ich das aus der Lösung des Platinrückstandes dargestellte blaue Iridiumoxyd nochmals in Königswasser und rauchte, zur Entfernung des Osmiums, bis zur Trockne ab. Aus diesem gereinigten Iridiumoxyde stellte ich mir das Oxyd zur Analyse dar.

Die Analyse wurde auf folgende Weise veranstaltet: In einer kurzen Glasröhre mit einem zur Spitze ausgezogenen zugeschmolzenen Ende wurde eine bestimmte Quantität des bei 100° C. getrockneten Oxyds abgewogen, indem zugleich das Gewicht der Röhre bestimmt wurde. Diese wurde in zwei metallene Schienen, welche mit Magnesia ausgefüttert waren, befestigt und das offene Ende mit einem Chlorcalciumrecipienten versehen. Hierauf wurde sie in einem Liebig'schen Ofen ganz so mit glühenden Kohlen erhitzt, wie bei der organischen Analyse verfahren wird. Nachdem die ganze Röhre einige Zeit roth geglüht hatte, liess man erkalten, brach die Spitze ab und zog mit dem Munde durch die Chlorcalciumröhre einen schwachen trockenen Luftstrom. Hierbei bemerkte man keinen Geschmack nach Osmiumsäure, während bei einem unreinen Oxyde der Geruch und Geschmack dieser Säure wahrgenommen wird. Hierauf wurde das Gewicht des Chlorcalciumrecipienten bestimmt und seine Zunahme als Wasser in Rechnung genommen. Das Iridiumoxyd in der Röhre hatte mehr am Gewichte verloren als dieses Wasser betrug. Man verband nun das offene Ende der Röhre mit einer anderen, längeren, in der sich Chlorcalcium befand, und brachte diese mit einem Apparate in Verbindung, aus dem sich Wasserstoffgas entwickelte. Die Reduction erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch wurde sie durch äussere Erhitzung unterstützt. Hierauf wog man die Röhre mit der abgebrochenen Spitze und bestimmte das Gewicht des zurückgebliebenen Metalles. Man hatte demnach alle Data zur Bestimmung der Zusammensetzung des Oxyds. Die Menge des Wassers, des Metalles und des Verlustes als Sauerstoff. Das Metall war jedoch nicht ganz rein, es enthielt noch Antheile des bei der Darstellung des Oxyds angewandten Fällungsmittels; es wurde daher aus der Röhre geschüttet, mit siedendem Wasser ausgesüsst und das Wasser in einer tarirten Porcellanschale abgeraucht und der geringe Rest stark erhitzt und gewogen. Zugleich wurde das Gewicht des reinen Metalles bestimmt. In dieser letzten Bestimmung liegt die Hauptschwierigkeit der Analyse, in ihr können mehrere Fehlerquellen vorhanden sein. Die Beimengung an Alkali und Borax betrug 3 bis 5 Procent.

Ich habe auch ein einfacheres Verfahren zur Analyse anzuwenden versucht, und zwar nur Wasserstoffgas über erhitztes

Iridiumoxyd geleitet und das sich dabei bildende Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen. Der Ueberschuss, den die Summe des erhaltenen Gewichts des Wassers mit dem zurückbleibenden Metalle im Verhältniss zum angewandten Oxyde giebt, muss dem gebundenen Wasserstoffgase gleich, folglich dem im Oxyde enthaltenen Sauerstoffe äquivalent sein. Es ergab sich aber nach dem Versuche, dass dieser Ueberschuss viel zu gross war, dass demnach an der Bildung des Wassers der Sauerstoff der Luft in der Röhre Antheil genommen hatte, durch den Einfluss des Iridiums.

Wenn man Palladium aus einer Lösung, welche viel Kupfer enthält, mit Cyanquecksilber fällt, so erhält man einen schön himmelblauen Niederschlag, der beim Trocknen eine dunkle schmuzig blaue Farbe annimmt. Dieser Körper scheint eine Verbindung von Cyankupfer mit Cyanpalladium in bestimmten Verhältnissen zu sein. Es löst sich nämlich in Ammoniak vollkommen auf, zu einer schwach blau gefärbten Flüssigkeit, aus der beim freiwilligen Verdampfen sich schuppige Krystalle von lasurblauer Farbe absondern, welche Cyan, Kupfer, Palladium und Ammoniak enthalten.

LXVII.
Zersetzung der salpetrigen Säure durch glühende Metalle.

Dulong hat gezeigt, dass die salpetrige Säure durch glühende Metalle in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt wird, welcher sich mit dem angewandten Metalle vereinigt (*Annales de Chim. et de Phys. II.* 317). Ist die Temperatur, die man bei der Reduction anwendet, nicht eine sehr starke Rothglühhitze, so findet die Zerlegung nicht vollständig statt; es wird Stickstoffoxyd gebildet, das zu seiner Reduction noch einer höheren Temperatur bedarf. Leitet man das Gas in kaustisches Kali, so wird es davon absorbirt. Durch Stickstoff kann es daraus ausgetrieben werden. Leitet man jedoch Sauerstoff oder atmosphärische Luft in diese Flüssigkeit, so färbt sich die früher farblose Kalilauge gelb, und es bildet sich salpetrigsaures Kali.

Md.

LXVIII.

Die erste Anwendung des Bleies zur Eudiometrie

rührt nicht von Th. v. Saussure her (Journ. X. S. 11), sondern von dem italiänischen Physiker Luzuriaga, der das Verfahren schon vor 60 Jahren ausführlich beschrieben hat. *Journ. de Phys. Oct.* 1784. Daraus in Lichtenberg's Magazin, Bd. III. S. 35. Luzuriaga hat auch schon die Bildung des kohlensauren Bleioxyds bemerkt, bei Gegenwart der Kohlensäure in der Luft oder dem mit dem Schrote geschüttelten Wasser. Der Vogeldunst absorbirt an der Luft nach 24stündigem Schütteln etwa den fünften Theil des Luftraums, auch wohl noch etwas drüber.

LXIX.

Ausdehnung des Wassers über und unter dem Gefrierpuncte.

Nach der Untersuchung des Fürsten zu Salm-Horstmar dehnt sich das Wasser auch unterhalb des Gefrierpunctes aus. Die Beobachtung konnte bis zu einer Tiefe von — 10° R. angestellt werden, indem ein Wasserthermometer, in das ein Quecksilberthermometer eingeschlossen war, der Einwirkung einer Kältemischung ausgesetzt wurde. Während das Quecksilber im Thermometer sank, stieg das Wasser ununterbrochen. Bei — 10° R. erstarrte das Wasser, vermuthlich durch Erschütterung; das Instrument zersprang dabei (Poggend. Ann. Bd. LXII. S. 284). Wir erinnern hierbei an die Erfahrung von August (Poggend. Ann. Bd. LII. S. 184), dass das Wasser, im völligen Vacuum einer Temperatur von — 12° R. ausgesetzt, durch gelindes Schütteln nicht gefror, wohl aber durch heftiges, dieses jedoch bei — 2° noch kein Erstarren bewirkte. Despretz hat vor längerer Zeit gleichfalls die Ausdehnung des Wassers unter 0° beobachtet (*Annales de Chim. et de Phys. LXX. p.* 5), indem er thermometerartige Glasgefässe, mit Wasser gefüllt, anwandte, die er durch Auswägen mit Quecksilber dem Volumen nach bestimmt hatte. Aus

achtzehn Versuchen folgte das Maximum der Dichte bei +4,007° C. Folgende Tabelle enthält die Resultate der Untersuchung:

Temperatur.	Volumina (wahre).	Dichten (wahre).	Temperatur.	Volumina (wahre).	Dichten (wahre).
+17° C.	1,0012067	0,998893	+ 3° C.	1,0000083	0,999999
16	1,0010215	0,998988	2	1,0000331	0,999963
15	1,0008751	0,999125	1	1,0000730	0,999924
14	1,0007146	0,999338	0	1,0001269	0,999862
13	1,0005862	0,999345	— 1	1,0002138	0,999786
12	1,0004724	0,999636	2	1,0003077	0,999692
11	1,0003598	0,999730	3	1,0004222	0,999581
10	1,0002684	0,999831	4	1,0005619	0,999441
9	1,0001879	0,999901	5	1,0006987	0,999351
8	1,0001216	0,999908	6	1,0009184	0,999098
7	1,0000708	0,999919	7	1,0011354	0,998885
6	1,0000309	0,999977	8	1,0013734	0,998644
5	1,0000082	0,999999	9	1,0016311	0,998603
4	1,0000000	1,000000			

LXX.
Ueber das Aethogen.

Von

W. H. Balmain.

(*Philos. Mag. and Journ. of Science, March* 1844. *p.* 191.)

Bei der Ausführung einiger quantitativer Versuche über das *Aethogen* entdeckte ich einen von mir dadurch begangenen Irrthum, dass ich mich bei meinen früheren Versuchen allzusehr auf die äusseren Eigenschaften verlassen hatte. Ich beeile mich anzugeben, in welchen Beziehungen meine früheren Angaben unrichtig sind.

Alle als Aethonide beschriebenen Verbindungen sind einer und derselbe Körper, eine neue Verbindung von Bor und Stickstoff, die sich wahrscheinlich durch Zersetzung des Metalläthonids bei Behandlung mit Königswasser erzeugte. Es scheint, dass zwei Verbindungen von Bor und Stickstoff bestehen; eine, die bei Weissglühhitze unveränderlich ist, wird durch Behandlung mit

Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so wie durch Salpetersäure zersetzt und phosphorescirt nicht vor dem Löthrohre, und eine zweite, die durch kein Reagens zersetzt wird, Wasser und Sauerstoff bei hoher Temperatur ausgenommen, und die vor dem Löthrohre schön phosphorescirt. Die erste wird gebildet, wenn Borsäure und Melon mit einander erhitzt werden; sie verbindet sich mit Metallen; die zweite erzeugt sich, wenn eine Verbindung der ersten mit einem Metalle durch Abscheidung des Metalles zersetzt wird, welches mit grosser Schwierigkeit auszuführen ist, so dass mich die zurückgelassenen Spuren voraussetzen liessen, dass sie ein wesentlicher Theil der Verbindung seien. Ob diese zwei Verbindungen isomer sind oder nicht, bleibt noch zu bestimmen.

Die einfachste Methode für die Darstellung der phosphorescirenden Verbindung ist die, 12 Theile Quecksilbercyanid, $1\frac{1}{2}$ Borsäure und 1 Schwefel mit einander zu erhitzen.

Die Verbindung von Phosphor und Stickstoff (entdeckt von Rose) besitzt wahrscheinlich ähnliche Eigenschaften und kann vielleicht mit Vortheil in Verbindung mit der oberen untersucht werden; um sie darzustellen, bringt man etwas Chlorquecksilberamid in eine Flasche, setzt von Zeit zu Zeit Phosphor hinzu, erhält das Ganze bei einer gelinden Wärme und rührt bisweilen um; sobald der Phosphor keine Zersetzung mehr bewirkt, steigert man die Temperatur bis nahe zum Rothglühen.

LXXI.
Mittheilung über Aluminit bei Halle.

Von

C. Steinberg.

Unweit von Halle, nur etwa hundert Schritte von der Südseite der Stadt, wurde bei einem Erdbau ein dem Aluminit höchst ähnliches Aluminat gefunden. Bekanntlich kommt dieses sonst ziemlich seltene Mineral im Garten des Pädagogiums im Letten nesterweise vor. Das jetzt gefundene Aluminat liegt auch

nesterweise im Letten, bildet ebenfalls nierenförmige, knollige Stücke, ist aber nicht so schön weiss, sondern gelblich-weiss und wird beim Annässen lichtochergelb. Die Herren Märtens und Schmid übernahmen, unter meiner Controle, die quantitative Analyse des neuen Minerals; es besteht in 100 Theilen aus:

	Märtens.	Schmid.	Berechnet.
Thonerde	35,961	36,17	37,0
Schwefelsäure	14,039	14,54	14,4
Wasser	50,000	49,03	48,6
	100,000	100,00	100,0.

Diese Zusammensetzung entspricht genau der Formel:

$$\ddot{Al} + \tfrac{1}{2}\dddot{S} + 7-8\ Aq.\ \text{oder}\ \ddot{Al}_2\dddot{S} + 15\ Aq.$$

Beim Erhitzen bis auf 100° C. verliert das Aluminat 25 Proc. oder 4 At. Wasser.

Herr Schmid hat nun auch den Aluminit, welcher sich im Garten des Pädagogiums findet, analysirt; seine Resultate stimmen mit der Untersuchung des Aluminits durch Stromeyer überein; der Aluminit besteht in 100 Theilen aus:

	Stromeyer.	Schmid.
Thonerde	29,868	29,23
Schwefelsäure	23,370	23,25
Wasser	46,762	46,34
Kalk	—	1,18
	100,000	100,00.

Dieses bisher mit dem Namen „Aluminit" bezeichnete Mineral erhält die Formel:

$$\ddot{Al}\,\dddot{S} + 9\ Aq.$$

Dagegen das jetzt gefundene (Paraluminit) ist mit $\ddot{Al}_2\dddot{S}$ + 15 Aq. zu bezeichnen.

LXXII.

Neues Vorkommen des Kupfer-Uranglimmers (Chalkoliths) im Schwarzburger Thale im Fürstenthum Schwarzburg-Rudolstadt.

Von

J. Bescherer,

Lehrer der Mathematik und Naturwissenschaften an der mit dem Gymnasio verbundenen Realschule zu Rudolstadt.

Bis jetzt kannte man den Kupfer-Uranglimmer nur von St. Austle und Redruth in Cornwall, von Eibenstock, Schneeberg und Johanngeorgenstadt in Sachsen, von Wittichen im Schwarzwalde und von Baltimore in Nordamerika. Ob neben dem Kalk-Uranglimmer auch Kupfer-Uranglimmer in Altenberg, Zinnwald, Joachimsthal, Welsenberg, Bodenmais, Reinerzau vorkommt, ist unbekannt.

In dem Thonschiefer des Schwarzburger Thales findet sich hie und da gemeiner Schwefelkies in Würfeln eingesprengt und eingewachsen. Eine halbe Stunde vom Eingange des Thales an gerechnet, am linken Ufer der Schwarza, dicht an der Chaussee kommt auf dem eingewachsenen Schwefelkies der Kupfer-Uranglimmer vor, der sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet:

Derb, als Ueberzug.
Apfelgrün, zum Theil in das Spargelgrüne geneigt.
Wenig glänzend bis matt, von Perlmutterglanze.
Undurchsichtig.
Mild.
Weich, Normal-Härte = 2,5 (wird vom Kalkspathe geritzt, nicht aber vom Gipse).
Strich etwas lichter.
Bruch nicht wahrnehmbar.
Absonderung körnig.
Spec. Gew.: wegen geringer Massen nicht zu prüfen.

Chemisches Verhalten.

Beim Auflösen in Salpetersäure blieb ein erdiger Rückstand, der als *Kieselerde* sich leicht erkennen liess.

Die filtrirte Flüssigkeit setzte am polirten Eisen einen gelblich-rothen Ueberzug ab und wurde durch Aetzammoniak lasurblau gefärbt; Kennzeichen von vorhandenem *Kupfer*.

Ein anderer Theil der obigen filtrirten Flüssigkeit gab, mit kleesaurem Kali versetzt, nach mehrstündigem Stehen einen weissen pulverförmigen Niederschlag, der wegen seiner nicht allzugrossen Schwerlöslichkeit nicht als Kalk, sondern als *Baryt* beansprucht werden musste.

Noch ein anderer Theil erwähnter Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Baryt versetzt, worauf nach mehreren Stunden sich ein weisser, im Ueberschusse von Salpetersäure wieder auflöslicher Niederschlag zeigte, der als *Phosphorsäure* in Anspruch genommen wurde, was sich noch dadurch bestätigte, weil etwas unaufgelöster Uranglimmer, mit Borsäure auf Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, sodann mit Eisendraht im Reductionsfeuer in Berührung gebracht, eine Glaskugel lieferte, die zerschlagen ein rundes metallisches Korn von *Phosphoreisen* abschied.

Hierauf wurde nun aus der Auflösung des Uranglimmers in Salpetersäure das Kupfer durch Hydrothionsäure geschieden, sodann die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse versetzt, wonach ein bläulich-grauer Bodensatz von *Thonerde* und *Eisen* sich schied.

Endlich wurde die von Thonerde und Eisen abfiltrirte Flüssigkeit mit Kaliumeisencyanür versetzt, worauf ein schön braunrother Niederschlag — Kennzeichen des *Urans* — entstand.

Demnach besteht obiger Uranglimmer aus *Kupferoxyd*, *Uranoxyd*, *Phosphorsäure*, *Baryt*, mit geringer Menge von *Eisen*, *Thonerde* und *Kieselerde*.

Eine quantitative Analyse konnte wegen so geringer Menge vorhandenen Minerals nicht unternommen werden.

NB. Um den Besitz obigen Uranglimmers den Mineralogen zu erleichtern, so hat der Ref. Hrn. Eduard Gressler in Erfurt denselben übergeben, von welchem gegen Erstattung der Auslagen des Ref. der Uranglimmer zu beziehen ist.

LXXIII.

Zerlegung des Serpentins.

Ein ausgezeichnet schöner, lichtgelber Serpentin von Fahlun wurde der Analyse unterworfen. Sein spec. Gew. betrug bei 17° C. 2,53. Hr. Max Jordan führte eine Analyse desselben aus, die ich gleichfalls anstellte.

	Jordan.	Md.
Kieselsäure	40,32	40,52
Magnesia	41,76	42,05
Eisenoxydul	3,33	3,01
Thonerde	0,00	0,21
Wasser	13,54	13,85
kohlige Substanz		0,30
	98,95	99,94.

Die Kohle ist ohne Zweifel als eine bituminöse Substanz darin enthalten, wie es Lychnell gleichfalls angiebt. Ich bestimmte die Menge auf die Weise, die ich auch anwandte, um die organische Substanz in dem weissen Kalkstein und gefärbten Marmorsorten nachzuweisen, dass die mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogene Substanz fein gepulvert im Sauerstoffstrome geglüht wurde.

Die Analyse stimmt mit der Formel von Lychnell und Mosander überein, welche $3 \dot{Mg} \dot{H}_2 + 2 \dot{Mg}_3 \ddot{Si}_2$ ist.

Md.

LXXIV.

Starke künstliche Kälte.

Das Salz, welches meinen Versuchen nach die grösste künstliche Kälte beim Auflösen in Wasser entwickelt, ist Schwefelcyankalium. Als ich ein Pfund desselben in einem Pfunde Wasser bei der Temperatur von + 18° C. auflöste, sank die Temperatur der Lösung sogleich bis auf — 16° C. und erreichte bald — 21° C.; es war also eine Differenz von fast 40° eingetreten. Bei Anwendung von Schnee ist die Gefrierung des Quecksilbers hiermit leicht zu bewirken.

Md.

LXXV.
Ueber den Kupferwasserstoff.

Von
Ad. Wurtz.

(*Compt. rend. T. XVIII. p.* 702.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung der unterphosphorigen Säure auf die Salze des Kupfers fand ich unter gewissen Umständen die Bildung eines Kupferwasserstoffes, welcher alle Eigenschaften einer bestimmten Zusammensetzung besitzt. Man kann sich diesen Körper leicht auf folgende Weise verschaffen.

Man löst einen Theil unterphosphorigsaurer Baryterde in Wasser und fällt die Baryterde vollständig durch Schwefelsäure; man fügt zu der filtrirten Lösung $\frac{8}{10}$ Theile concentrirter schwefelsaurer Kupferoxydlösung. Das Gemisch wird langsam bis zu 70° erhitzt; dabei wird die Farbe der Flüssigkeit grün, sodann bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich mehr und mehr dunkel färbt, bis er eine Kermesfarbe angenommen hat. Hierbei beobachtet man zuweilen die Entwickelung von Wasserstoffgasblasen, sodann muss man den Ballon schnell abkühlen. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Niederschlag mit luftfreiem Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre ausgewaschen. Der Niederschlag wird sodann zwischen Filtrirpapier getrocknet. Im Chlorgase entzündet sich der Kupferwasserstoff und bildet dicke Dämpfe von Kupferchlorid. Dasselbe Erglühen bemerkt man im Bromdampfe.

Die Chlorwasserstoffsäure bringt auf den Kupferwasserstoff eine sehr merkwürdige Reaction hervor. In concentrirter Säure entwickelt sich selbst in der Kälte lebhaft Wasserstoffgas, und es bildet sich Kupferchlorür. Hat man keinen zu grossen Ueberschuss von Säure angewandt, so krystallisirt diese Verbindung zum Theil in kleinen Blättchen, die man leicht zwischen dem geringen Kupferrückstande beobachtet. Bei geringem Wasserzusatz wird die Flüssigkeit milchig und zeigt alle Eigenschaften einer Kupferoxydulsalzlösung. Hiernach zeigt es sich, dass beide Substanzen, der Kupferwasserstoff und die Chlorwasserstoffsäure, zerlegt sind. Ich habe diess durch directe Versuche festgestellt, indem ich den Kupferwasserstoff für sich durch die Hitze zerlegte, *und ebenfalls* durch Chlorwasserstoffsäure. Im letztern Falle er-

hielt ich auf ein Volumen der Substanz das doppelte Volumen an Wasserstoff. Man weiss, dass die Chlorwasserstoffsäure das Kupfer nur schwierig angreift; die Gegenwart des Wasserstoffes sollte, nach dem Gesetz der Verwandtschaft, ein neues Hinderniss dafür darbieten; die Zerlegung des Wasserstoffkupfers scheint also eine Folge der Contact-Wirkung zu sein.

In vier Analysen habe ich erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
Kupfer	98,780	98,785	98,779	98,771
Wasserstoff	1,220	1,215	1,221	1,229.

Berechnung.

Kupfer	Cu_2	= 98,446	Cu_8	= 98,830
Wasserstoff	H	= 1,554	H_3	= 1,170.

LXXVI.

Umwandlung von Fibrin in Buttersäure.

Von

Ad. Wurtz.

(*Compt. rend. T. XVIII. p. 704.*)

Wenn man Fibrin während der Sommerwärme an der Luft liegen lässt, so zerfliesst es nach acht Tagen ganz vollständig. Diese Flüssigkeit riecht nach faulem Käse und gerinnt durch die Wärme. Die letztere Eigenschaft rührt von dem Albumin her, welches sie enthält und das man leicht isoliren kann, wenn man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit filtrirt und mit basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag auswäscht und durch Kohlensäure zerlegt. Man erhält eine coagulirende Auflösung, die alle Eigenschaften einer Eiweisslösung besitzt. Die anderen Producte der Fäulniss sind Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure und Ammoniak.

Um die Buttersäure zu isoliren, habe ich das Fäulnissproduct des Fibrins mit seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt, die Flüssigkeit erhitzt und einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugesetzt. Das gefällte Albumin wurde durch Fil-

tration getrennt und die klare Flüssigkeit bis auf die Hälfte ihres Volumens abdestillirt. Das Destillationsproduct röthete stark das Lakmuspapier; es wurde mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und die Lösung eingedampft. Bei einer bestimmten Concentration der Flüssigkeit sondert sich das buttersaure Bleioxyd in Gestalt eines dicken Oels ab, welches durch Erkalten in eine weiche, harzige Masse verwandelt wird. Die davon abgeschiedene Flüssigkeit wurde bis zur Trockne eingedampft, in Alkohol von Neuem gelöst, die alkalische Lösung wieder mit Wasser versetzt, wodurch sie sich trübte und eine neue Menge von buttersaurem Bleioxyd absetzte, das die eben angegebenen Eigenschaften besass. Das Salz wurde in schwachem Alkohol gelöst und durch verdünntes kaustisches Kali zerlegt. Die filtrirte Lösung wurde bis zur Trockne abgedampft, mit concentrirter Phosphorsäure zerlegt, wodurch eine ölige Flüssigkeit abgeschieden wird, die man abnimmt und destillirt. Der Siedepunct der Säure steigt schnell von 130° bis auf 160°; das farblose Destillationsproduct zeigt alle Eigenschaften der Buttersäure.

Die Fäulniss ist nicht der einzige Weg, durch den das Fibrin in einen flüchtigen fetten Körper umgewandelt wird. Ich habe beobachtet, dass, wenn man das reine Fibrin mit Kali-Kalk im Oelbade bei 160—180° erhitzt, sich eine kleine Menge einer fetten, flüchtigen Säure bildet, welche mit dem Kali gebunden bleibt, während sich Ammoniak und andere flüchtige Stoffe entwickeln. Es ist sehr leicht, diese flüssige Säure abzuscheiden, indem man den Rückstand in Wasser löst, dieses mit Phosphorsäure versetzt und die Flüssigkeit destillirt. Wird das Destillationsproduct mit einem Alkali gesättigt und der trockne Rückstand mit sirupdicker Phosphorsäure zerlegt, so scheidet sich eine ölige Schicht einer fetten Säure ab, welche alle Eigenschaften der Buttersäure hat. Ich habe die Identität beider noch nicht durch die Analyse nachgewiesen.

LXXVII.
Ueber das lösliche Eiweiss.

Von

Ad. Wurtz.

(*Compt. rend. T. XVIII. p. 700.*)

Das animalische Eiweiss findet sich fast immer in alkalischen Flüssigkeiten, die unter andern auch verschiedene Salze enthalten. Man hat geglaubt, dass es nur die Gegenwart dieser anorganischen Substanzen sei, denen es seine Löslichkeit verdankt. Diese Meinung ist von Scherer ausgesprochen*). Die Versuche jedoch, auf welche diese Meinung gestützt ist, sind nicht frei von jedem Einwurf**), und die Schlüsse, die man daraus gezogen hat, werden völlig unhaltbar durch die Thatsachen, die ich hier mittheilen will. Es ist mir in der That gelungen, das Eiweiss von allen fremden Bestandtheilen, die es sonst begleiten, zu befreien, ohne seine Löslichkeit in Wasser dadurch zu verändern. Folgendes ist das Verfahren, um reines Eiweiss darzustellen.

Das Weisse von Eiern wird in seinem doppelten Volumen Wasser zertheilt und, um die Zellen abzuscheiden, durch Leinwand filtrirt. In die filtrirte Lösung giesst man ein wenig basisch-essigsaures Bleioxyd, welches einen reichlichen Niederschlag hervorbringt. Man muss einen Ueberschuss dieses Bleisalzes vermeiden, da sich sonst der Niederschlag auflösen würde. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser zu einem Brei vertheilt und Kohlensäure hindurchgeleitet.

Die anfangs dicke Flüssigkeit verliert ihre Consistenz, zu gleicher Zeit bildet sich ein starker Schaum. Das Bleialbuminat wird durch die Kohlensäure zerlegt; kohlensaures Bleioxyd bildet sich und bleibt suspendirt, während das freigewordene Albumin sich in Wasser auflöst. Man filtrirt die Flüssigkeit durch ein mit Säure ausgewaschenes Filter, um einen albuminösen Niederschlag zu entfernen, auf den ich später zurückkommen werde.

---

*) Annalen der Chem. u. Pharm. XL. S. 1 ff.

**) Berzelius's Jahresbericht, 1842. S. 543.

Das filtrirte Eiweiss ist noch nicht rein; es enthält Spuren von Bleioxyd. Um dieses zu entfernen, giesst man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Die Flüssigkeit bräunt sich, bleibt aber durchsichtig, denn das Schwefelblei fällt nicht nieder. Um es abzuscheiden, erhitzt man die Flüssigkeit vorsichtig bis auf 60°, bis die Flüssigkeit trübe wird; die ersten Flocken des sich abscheidenden Eiweisses schliessen das Schwefelblei ein. Nach neuer Filtration ist die Flüssigkeit klar und farblos; sie wird in einer flachen Schale bei 50° abgedampft. Der Rückstand stellt das lösliche Albumin im Zustande der Reinheit dar.

Die Auflösung des reinen Albumins in Wasser und das coagulirte Albumin zeigen eine schwache saure Reaction. Wenn man coagulirtes Albumin bei gelinder Wärme mit neutralem oder zweifach-kohlensaurem Natron erhitzt, so verbindet es sich mit dem Natron unter Austreibung der Kohlensäure. Wenn man nach einiger Zeit die Substanz auf einem Filter sammelt und sie lange Zeit hindurch auswäscht, so findet man sie völlig neutral gegen Lakmuspapier, aber bei der Einäscherung findet man einen starken alkalischen Rückstand.

Hr. Hruschauer hat gleichfalls diese saure Eigenschaft des Albumins beobachtet, welches durch Schwefelsäure gefällt und durch lange fortgesetztes Auswaschen gereinigt war *).

---

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Band XLVI. Seite 348. Hruschauer's Versuche sind auf die Weise angestellt, dass er Hühnereiweiss mit wenig Wasser vermischte und hierauf unter stetem Umrühren verdünnte Schwefelsäure in geringer Menge hinzusetzte. Es scheidet sich dabei die Tela cellulosa ab, wovon das Eiweiss klar abfiltrirt werden kann. Bei Zusatz von englischer Schwefelsäure ($\dddot{S}\dot{H}$) in kleinen Quantitäten entsteht sogleich ein flockiger Niederschlag; hatte man zum Eiweiss 2 Vol. Wasser gemischt und setzt Schwefelsäure hinzu, welche mit 4 Vol. Wasser verdünnt und dann erkaltet ist, so fällt erst nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag. Die so erhaltene Masse wurde sehr häufig mit reinem Wasser in einem Cylinderglase übergossen und decantirt; die saure Reaction der Waschwässer nahm ab, und sie liessen auf Platinblech nur sehr wenig Rückstand. Nach 6 Wochen, während welcher Zeit täglich zweimal die Flüssigkeit erneut war, war die Flüssigkeit nicht sauer, hinterliess auch keinen Rückstand. Der weisse Niederschlag wurde mit Aether und Alkohol ausgezogen; bei 100° getrocknet, bildet er eine harte, gelbliche, etwas durchscheinende Masse, die sehr zähe und schwer zu pulvern war; bei 130° nahm sie eine strohgelbe Farbe an. — Im Serum konnte nur mit concentrirter Säure ein schneller Niederschlag erhalten werden; mit verdünnter wurde auch nach langem Stehen kein solcher erhalten. Die Substanz zeigte *beim Auflösen* in Kali keine Spur von Schwefelsäure; mit Wasser ausge-

Andrerseits haben die HHrn. Jones und Rochleder gezeigt, dass das Caseïn und Legumin im völlig reinen Zustande die Lakmustinctur schwach röthen*).

Erhitzt man eine reine Albuminlösung bis auf 59,5°, so beginnt sie sich zu trüben; bei 61 — 63° bilden sich Flocken in der Flüssigkeit, und bei einer etwas höheren Temperatur gesteht das Ganze zu einer Masse. Man sieht, die Lösung des reinen Albumins verhält sich ganz so wie das Weisse der Eier.

Ich habe grosse Sorgfalt darauf verwandt, diese Eigenschaften des reinen Albumins festzustellen, um seine Identität mit dem Eiereiweiss darzuthun. Ich habe nun noch die Analysen mehrerer reiner Eiweissproben anzuführen.

Die Zusammensetzung des löslichen Eiweisses ergab sich zu:

Kohlenstoff	52,88	52,70
Wasserstoff	7,19	7,06
Stickstoff	15,55	15,55
Sauerstoff u. s. w.	24,38	24,69
	100,00	100,00.

Für das unlösliche Albumin:

		Durch Aether ausgezogen.
Kohlenstoff	52,92	52,82
Wasserstoff	7,15	7,23
Stickstoff	15,65	
Sauerstoff	24,28	
	100,00.	

---

kocht, reagirte dieses neutral; legt man jedoch das feuchte Albumin auf Lakmuspapier, so röthet sich dieses sehr deutlich. Das Albumin hat also eine Aehnlichkeit hierin mit dem Caseïn, womit auch Bird's Erfahrung stimmt, dass Albumin im Kochen die Kohlensäure der kohlensauren Alkalien austreibt.

Die Analyse ergab:

C =	54,33	54,67	54,58
H =	7,72	7,35	7,74
N =	15,83		
O =	22,42.		

Demnach existirt also keine chemische Verbindung von Albumin und Schwefelsäure. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gaben mit Eiweiss Niederschläge, die sich beim Auswaschen lösen und durch Säurezusatz wieder gefällt werden, also verändertes Albumin sind.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI. S. 155 ff.

Die Zusammensetzung des gereinigten Albumins ist also eine constante. Ausserdem stimmt sie mit der von Dumas und Cahours angegebenen überein*).

Auf gleiche Weise habe ich versucht, das Albumin des Blutserums zu reinigen; aber der Niederschlag, welchen das basisch-essigsaure Bleioxyd in dem Blutserum bildet, wird nicht völlig durch Kohlensäure zerlegt und liefert nur Flüssigkeiten, welche sehr wenig Eiweiss enthalten. Ich habe daher diese Methode der Reinigung aufgeben müssen.

LXXVIII.

Ueber die Säuren des gegohrenen Gurkensaftes.

Die Säure der gegohrenen Pflanzen, welche in diesem Zustande als Nahrungsmittel angewandt werden, hat man bekanntlich früher allgemein für Essigsäure gehalten. Liebig wies zuerst nach, dass im gegohrenen Sauerkraute Milchsäure enthalten sei und diese hauptsächlich den sauren Geschmack dieses Gemüses hervorbrächte. Dass es nicht allein Milchsäure sein konnte, welche den sauren Geschmck hervorruft, war daraus ersichtlich, dass der saure Geruch von der nicht flüchtigen Milchsäure nicht herrühren konnte. Essigsäure war diese Säure gleichfalls nicht. Ebenso fand ich, dass in dem Safte der gegohrenen Salzgurken gleichfalls eine nicht unbedeutende Menge Milchsäure enthalten sei, aber auch neben einer flüchtigen Säure, die den sauren Geruch derselben hervorruft. Durch Pelouze's und Gélis's Beobachtung der Bildung der Buttersäure bei der Gährung, und die von Erdmann und mir gemachte ähnliche Erfahrung war nichts mehr zu vermuthen, als dass auch hier die Buttersäure sich bilden möchte. Ich habe diese Vermuthung bestätigt gefunden. In dem Safte der sauren Gurken ist diese Säure in hinreichender Menge enthalten, um mit Vortheil daraus abgeschieden werden zu können. Bei den Händlern kann man die Flüssigkeit, in welcher die Gurken gähren, in jeder beliebigen Menge um den ge-

*) Vgl. dies. Journ. XXVIII. S. 418. Man vergesse nicht, dass diese Angaben des Hrn. Wurtz in der Pariser Academie vorgetragen sind.
Md.

ringsten Preis erhalten. Man vermischt dieselbe mit Kalkhydrat; dabei entwickelt sich eine Menge von Ammoniak, das sich eben so wie bei den Bohnen und Erbsen aus den stickstoffhaltigen Pflanzentheilen erzeugt, deren Gegenwart zu der Gährung nothwendig ist. Man erhält sogleich einen starken grünen Niederschlag, der aus milchsaurem Kalk und den aufgelösten und aufgeschwemmten Pflanzenstoffen besteht. Die neutralisirte Flüssigkeit wird auf dem Sandbade, dann auf offenem Feuer, aber während fortdauerndem Umrühren, auf $\frac{1}{6}$ des Volumens eingedampft, die milchsaure Kalkerde abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt. Man darf nicht so viel Schwefelsäure anwenden, dass auch die ganze Menge des Kochsalzes, das in der Flüssigkeit ist, sich zerlegt, und thut besser, eine kleine Menge Buttersäure zu verlieren. Bei der Destillation geht die Buttersäure über, die dann auf bekannte Weise gereinigt werden kann. Am besten kocht man den buttersauren Baryt mit absolutem Alkohol mehrere Male aus, der ihn als ein blendend weisses Pulver zurücklässt und ein zweites, nicht krystallisirendes Barytsalz aufnimmt, welches auch die Krystallisation des buttersauren Salzes hindert, selbst wenn es nicht in einer bedeutenden Menge darin enthalten ist. Es ist zerfliesslich und wird durch eine noch nicht näher bestimmte Säure gebildet, die sich auch bei der Gährung der Erbsen erzeugt. Aus 8 Quart Flüssigkeit habe ich 30 Grm. buttersauren Baryt erhalten, ohne grosse Mühe und Kosten. Aus dem Sauerkraute kann die Buttersäure auf gleiche Weise dargestellt werden.

Md.

LXXIX.

Ueber den Xanthicoxydgehalt des Guano.

Die weite Verbreitung, welche nach den neuesten Entdeckungen der Guano hat, der jetzt auch auf den Faröern und der Nordküste von Afrika gefunden ist, macht diesen Körper mehr und mehr interessant; nicht minder seine chemische Zusammensetzung. Herr Unger hat, nach einer Mittheilung des Herrn Magnus (Ber. der Berl. Acad.), in seinem Laboratorium das von Marcet

sogenannte *Xanthicoxyd* darin aufgefunden. Dieser für Physiologen und Chemiker so interessante Körper ist bis jetzt nur zweimal als krankhafte Secretion, nämlich als Harnstein, vorgekommen. Die ausführlichste Untersuchung desselben verdankt man Liebig und Wöhler bei Gelegenheit ihrer Arbeit über die Natur der Harnsäure. Sie haben ihm die Namen *harnige Säure*, *Xanthin* gegeben, hatten indess nur eine ausserordentlich geringe Quantität eines Steins, von dem Stromeyer schon einen Theil zur Untersuchung benutzt hatte.

Man erhält das Xanthicoxyd aus dem *Guano*, indem man diesen mit Chlorwasserstoffsäure auszieht und die Auflösung mit einem Alkali fällt. Aus dem erhaltenen Niederschlage zieht dann kaustisches Kali eine kleine Menge desselben aus, die jedoch nicht immer gleich ist. Aus der Auflösung in Kali wird das Xanthicoxyd entweder durch einen Strom von Kohlensäure gefällt, oder durch Zusatz von Salmiak getrennt, wodurch es sich in dem Maasse ausscheidet, als das Ammoniak verdunstet. Der so erhaltene gelblich-pulverförmige Körper hat alle Eigenschaften, welche Liebig und Wöhler von dem Xanthicoxyd angeben, nur weicht er darin ab, dass er in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, wie diess auch schon aus der Art seiner Darstellung hervorgeht. Aber Hr. Unger hat gefunden, dass das Xanthicoxyd nicht nur mit Chlorwasserstoffsäure, sondern auch mit verschiedenen anderen Säuren in Wasser lösliche, krystallisirbare Verbindungen eingeht, deren Beschreibung derselbe nächstens ausführlicher bekannt machen wird.

So liefert der durch seine Entstehung so merkwürdige Guano, der eben so erspriesslich für den europäischen Ackerbau zu werden verspricht, wie er diess schon lange für gewisse Gegenden von Süd-Amerika ist, auch für die Wissenschaft eine interessante Ausbeute.

Die geringe Menge, in welcher das Xanthicoxyd sich im Guano findet, lässt die Annahme nicht zu, dass es durch allmählige Zersetzung entstanden sei; wenn es daher noch eines Beweises dafür bedürfte, dass, wie Alex. v. Humboldt gezeigt hat, der Guano aus den Excrementen von Thieren besteht, so würde ein solcher in dem Vorkommen dieses, sonst nur als krankhafte Secretion des thierischen Organismus bekannten Körpers zu fin-

den sein. Die Ungleichheit, mit welcher er im Guano vertheilt ist, macht es sehr wahrscheinlich, dass er ebenfalls als krankhaftes Product mit den Excrementen der Vögel abgegangen sei, wenn man nicht annehmen will, dass er der normale Unrath bestimmter Thiere ist. Dann aber wäre es von grossem Interesse, diese vielleicht noch jetzt lebenden Thiergattungen kennen zu lernen.

LXXX.
Verschiedene Beobachtungen über die thierische Wärme.

Von

J. Davy.

(*Athen.* 1844. *No.* 858.)

— — — Nachdem der Verf. in dem ersten Theil des Vortrags in der *Royal Society* darauf aufmerksam gemacht hat, dass die allgemeine Meinung sei, alle Fische seien kaltblütig, führt er als Ausnahme einen gewissen Fisch aus dem Genus *Thynnus* und der Familie des *Scomber* an und beschreibt einige Beobachtungen, die er während seines Aufenthaltes in Constantinopel angestellt hat über die Temperatur des *Pelamys Sarda*, bei denen er in drei Exemplaren fand, dass seine Wärme die des Oberflächen-Wassers um 7° F. und die des Wassers in der Tiefe um 12° F. übertraf. — Hierauf erwähnt er einige Beobachtungen und Bemerkungen über die Eigenthümlichkeiten des Blutes dieses Fisches, des Schwerdtfisches und des gemeinen Thunfisches, welche seiner Meinung nach mit ihren Temperaturen zusammenhängen; er spricht die Vermuthung aus, dass ihre Blutkügelchen aus einer Hülle und einem Kern gebildet sind, die in einer gegenseitigen elektrischen Beziehung stehen und sich zu einander positiv und negativ verhalten und dadurch mit grösserer Energie den Sauerstoff bei der Respiration aufnehmen.

Im zweiten Theile der Abhandlung, der über die Temperatur des Menschen im höhern Alter handelt, berichtet der Verf. von einer Anzahl von Beobachtungen, die er angestellt hat, um die Wärme

von Personen über 80 Jahr zu bestimmen; das Resultat war dabei, dass die Temperatur an alten Leuten, durch ein Thermometer, welches unter die Zunge gebracht wurde, bestimmt, eher höher als niedriger als die von Leuten in mittlern Jahren sei. Davy meint, dass die Ursache davon darin liege, dass der grösste Theil der Nahrung, von alten Leuten genossen, nur zu Unterhaltung der Respiration verwendet werde.

Im dritten Theile der Abhandlung, über den Einfluss der verschieden erwärmten Luft auf die thierische Wärme, nachdem er anführt, was er selbst beobachtet hat, über das Steigen und Fallen der Temperatur des Menschen bei seinem Eintritt in die Tropengegenden und in diesen selbst, beim Herabsteigen aus einer kalten bergigen Region in ein tiefes, heisses Land, erwähnt er einige Beobachtungen, die zeigen, dass ganz ähnliche Veränderungen der Temperatur schon in wenigen Stunden eintreten, beim Einathmen der Luft in künstlich geheizten Gebäuden; als Bestätigung davon beschreibt er die Resultate mehrerer Beobachtungen, die er in dem sehr wechselnden Klima von Constantinopel anstellte, wo die Temperatur des März und Juli 1841 zwischen 31° und 94° F. schwankte (0° — 32,5° C.).

Im vierten Abschnitt endlich führt der Verf. seine Versuche an, um den Einfluss zu bestimmen, den eine gemässigte Bewegung, wie z. B. das Gehen, auf die Temperatur des Körpers machte. Diese bewiesen, dass dadurch die Wärme der äussern Oberfläche und der Extremitäten gesteigert werde, sehr wenig hingegen, wenn es überhaupt der Fall ist, die der innern Theile.

LXXXI.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von P o g g e n d o r f f. 1844. *No.* 4.

Ueber die rationelle Zusammensetzung des Oxamids, so wie der sogenannten Amide überhaupt. Von C. V ö l c k e l.

Zweite Fortsetzung der Untersuchungen über Allanit, Gadolinit etc. Von Th. S c h e e r e r.

Ueber Schwefelcalcium. Von H. R o s e.

Dieselben. No. 5.

Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure. Von ***C. Völckel.*** *(Vierte Abhandlung.)*

Ueber die Adlerexcremente. Von ***C. Völckel.***

Beiträge zur Mineralchemie. Von ***C. Rammelsberg.***

Dieselben. No. 6.

Die Siedehitze der chemischen Verbindungen, das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittelung ihrer Componenten. Von ***H. Schröder.***

Ueber ein Doppelsalz von Jodblei mit Chlorammonium. Von ***Völckel.***

Ueber das Atomgewicht des Eisens. Von ***L. Svanberg*** *und* ***Norlin.***

(Oxydationsversuche gaben das Atomgew. 348,72—349,52
Reductionsversuche — — — 350,09—350,82
Berzelius bestätigt diese Zahlen, er erhielt das Atomgew. 350,27—350,38.)

Ueber ein neues allanitähnliches Mineral. Von ***Breithaupt.*** *(Bodenit* genannt; es ist cerhaltig und findet sich bei Marienberg in Sachsen.)

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler *und* Liebig. *März* 1844.

Ueber Allotropie bei einfachen Körpern. Von ***Berzelius.***

Neues Verfahren zur Ermittelung des Arseniks. Von ***Fresenius*** *und* ***Babo.***

Versuche über Amylum. Von ***Scharling.***

Physiologisch-chemische Untersuchungen. Von ***C. Enderlin.***

Ueber einige gepaarte Verbindungen des Chlorkohlenstoffes. Von ***H. Kolbe.***

Chem. Untersuchung der Muskeln eines Alligators. Von ***Schlossberger.***

Campher, ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Bernstein. Von ***O. Döpping.***

Dieselben. April.

Ueber die Zusammensetzung des Narcotins etc. Von ***J. Blyth.***

Physiolog.-chem. Untersuchungen. Von ***Enderlin.*** *(Schluss.)*

Ueber den Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution u. einigen physikal. Eigenschaften bei flüss. Verbindungen. Von ***H. Kopp.***

Ueber die Zersetzungsproducte der phosphorsauren Magnesia. Von ***L. Schaffner.***

Ueber Knochenknorpel fossiler und anderer alter Knochen. Von ***E. v. Bibra.***

Ueber Lorbeerterpentinhydrat und ostind. Grasöl. Von ***Stenhouse.***

Blutanalysen. Von ***H. Hoffmann.***

Dieselben. Mai.

Ueber die Constitution des Harns der Menschen und der fleischfressenden Thiere. Von J. Liebig.

Chem. Untersuchung der Rhabarberwurzel. Von Schlossberger und O. Döpping.

Untersuchung der Kaffeebohnen. Von T. Rochleder.

Beiträge zur Kenntniss der Galle und deren Zersetzungsproducte. Von Theyer und Schlosser.

Ueber die schwefligsauren Salze. Von Muspratt.

Arsenfreies Antimon und Scheidung des Arseniks von Nickel. Von J. Liebig.

Berzelius und die Probabilitätstheorien. Von J. Liebig.

Literatur.

Populäre Vorlesungen über Agricultur-Chemie. Gehalten von Alex. Petzholdt. Leipzig, Verlagshandlung von J. J. Weber. 1844. 8. 363 S.

Lehrbuch der chemischen Technologie. Von Dr. F. Knapp, a. Prof. der Technologie an d. Universität zu Giessen. 1. u. 2. Lieferung. Braunschweig, bei F. Vieweg und Sohn.

Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. Von G. J. Mulder. Mit eigenen Zusätzen des Verfassers. Zweite u. dritte Lieferung. Braunschweig, b. F. Vieweg u. Sohn.

Die Landwirthschaft in ihren Beziehungen zur Chemie, Physik und Meteorologie. Von J. B. Boussingault. Deutsch bearbeitet von Dr. Gräger. Erste Lieferung. (Vollständig in 8 Lief. à 10 Ngr.) Halle, Verlag von Ch. Gräger.

Die Krystallisation des Eises. Aus vielen eigenen Beobachtungen dargestellt und mit 5 Kupfertafeln erläutert. Von Dr. G. F. Schumacher. Leipzig, Mayer u. Wigand. 1844.

Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. 2. Deel, 5. Stuk. Rotterdam, H. A. Kramers. 1844.

Druck der Teubner'schen Officin in Leipzig.











